N° D'ordre : 199

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGENIEUR

PAR

Henri DUFOUR

INGENIEUR - I.N.S.T.N.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LES NITRAMINES.
RADIOSENSIBILITE DE L'HEXOGENE ET DE L'OCTOGENE .

SOUTENUE LE 20 FEVRIER 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.M R. LALANDE ,PROFESSEUR , DIRECTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE BORDEAUX ..... PRESIDENT

M. DESTRIAU ,PROFESSEUR .....
F. BALESTIC ,DOCTEUR INGENIEUR .....
J. CHERVILLE,DOCTEUR ES SCIENCES .. } EXAMINATEURS

— 1974 —

N° S. série A. 189

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGENIEUR

PAR

Henri DUFOUR

INGENIEUR I.N.S.T.N.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LES NITRAMINES. RADIOSENSIBILITE DE L'HEXOGENE ET DE L'OCTOGENE

SOUTENUE LE 20 FEVRIER 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.M. D. LALANDE, PROFESSEUR, DIRECTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE BORDEAUX ..... PRESIDENT

M. DESTRIAC, PROFESSEUR
P. BALESTIC, DOCTEUR INGENIEUR
L. EBERVILLE, DOCTEUR ES SCIENCES
} EXAMINATEURS

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon père, mort pour la France,

A ma mère,

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Antenne Chimie du Commissariat à l'Energie Atomique - Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine, grâce à la compréhension de Messieurs POULARD et BALESTIC qui ont bien voulu m'accueillir au sein de leur équipe et m'ont encouragé dans la poursuite de mes recherches. Je suis heureux de pouvoir leur exprimer mes respectueux remerciements pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de BORDEAUX m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur DESTRIAU a bien voulu venir juger mon travail, qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur CHERVILLE, Docteur ès sciences, a bien voulu s'intéresser de près à ce travail, il m'a fait bénéficier de son temps et de ses nombreuses et fructueuses remarques, je tiens à l'en remercier très sincèrement.

Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs LINARES et DARNEZ pour les nombreuses suggestions dont ils m'ont fait bénéficier et pour le caractère amical de leur collaboration.

J'exprime mes remerciements à Madame GRATTEPANCHE pour le sérieux qu'elle a apporté aux travaux qui lui ont été confiés dans le cadre de cett thèse. Que Messieurs MAQUIN et SARTHOU pour la compétence et la rigueur don ils ont fait preuve dans la réalisation des expériences et Monsieur KERBASTARD pour son aide efficace et dévouée, soient assurés de mon estime et de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont enfin à Madame LIPART qui a effectué avec gentillesse la frappe de ce travail.

--oOo--

SOMMAIRE

Pages

CHAPITRE I

I - Système réactionnel et conditions expérimentales 4

I.1 - Préparation des échantillons 4
I.1.1 - Réactifs 4
I.1.2 - Purification 4
I.1.2.1 - Généralités 4
I.1.2.1 - Extraction du solvant 8
a) - Cas de l'octogène 8
b) - Cas de l'hexogène 8
I.1.3 - Préparation des échantillons 14
I.2 - Mode d'activation - source de rayonnement γ 14
I.3 - Dosimétrie 16
I.4 - Techniques utilisées 17
I.4.1 - Généralités 17
I.4.2 - Extraction des gaz de radiolyse 17
I.4.2.1 - Gaz libres de radiolyse 17
I.4.2.2 - Volume total des gaz de radiolyse 18
a) - Octogène 18
b) - Hexogène 18
I.4.3 - Système d'introduction des gaz 22
I.4.3.1 - Description 22
I.4.3.2.- Principe de fonctionnement 24
I.4.4 - Traitement analytique des gaz de radiolyse 26
I.4.4.1 - Généralités 26
I.4.4.2 - Techniques d'analyse 26
I.4.4.3 - Conditions expérimentales 27
I.4.4.4 - Identification des éluats 27
Couplage C.P.C. - S.M.
I.4.4.5 - Ordre de sortie des gaz 31
I.4.4.6 - Cas particulier de l'aldéhyde formique 31
I.4.4.7 - Analyse quantitative 33
I.4.5 - Calorimétrie différentielle. 33

CHAPITRE II - ETUDE PHENOMENOLOGIQUE

II.1 - Irradiations à température ambiante 38

II.1.1 - Hexogène 38

II.1.1.1 - Généralités 38

II.1.1.2 - Gaz libres 39

a) - Evolution du volume 39

b) - Rendements radiochimiques 45

II.1.1.3 - Volume total de gaz 47

a) - Evolution du volume total 47

b) - Rendements radiochimiques 47

II.1.2 - Octogène 50

II.1.2.1 - Gaz libres 50

a) - Evolution du volume 50

b) - Rendements radiochimiques 51

II.1.2.2 - Volume total des gaz 52

a) - Evolution du volume 52

b) - Rendements radiochimiques 52

II.1.2 - Discussion 53

II.2 - Irradiations à basse température 57

II.2.1 - Généralités 57

II.2.2 - Hexogène 57

II.2.2.1 - Gaz libres 57

a) - Température d'irradiation 0°C 57

b) - Températures d'irradiation : - 15°C, - 30°C 58

c) - Rendements radiochimiques 58

II.2.2.2 - Volume total 59

a) - Température d'irradiation 0°C 59

b) - Températures d'irradiation : - 15°C, - 30°C 59

c) - Rendements radiochimiques 59

II.2.3 - Octogène 60

II.2.4 - Discussion 60

II.3 - Hexogène - Initiation de l'effet retardé 62

II.3.1 - Gaz libres 62

II.3.2 - Volume total 62

II.3.2 - Discussion 65

II.4 - Effet de la dose d'irradiation 67

II.5 - Conclusion 73

CHAPITRE III - INTERPRETATION DES RESULTATS

III.1 - Introduction 75

III.2 - Examen des connaissances actuellement acquises sur la radiolyse des nitramines 76

III.2.1 - Résultats de SURYANARAYANA 76

III.2.2 - Résultats de STALS 78

III.2.3 - Travaux de CHERVILLE 82

III.3 - Discussion et essais d'interprétation des résultats expérimentaux 85

III.3.1 - Hexogène 85

III.3.1.1 - Gaz libres 85

III.3.1.2 - Volume total des gaz 89

III.3.1.3 - Discussion 91

III.3.2 - Octogène 97

III.4 - Discussion 100

--oOo--

CONCLUSION 102

BIBLIOGRAPHIE 103

INTRODUCTION

Le présent travail rentre dans le cadre de l'étude concernant l'action des rayonnements ionisants sur certaines nitramines hétérocycliques à l'état cristallin pur.

L'étude comparative des effets des divers rayonnements (neutrons, protons, électrons, rayons X et gamma) (1) a montré qu'à dose délivrée équivalente le type de radiation importe peu.

En conséquence, nous nous sommes limités à l'étude de l'effet des rayonnements γ. Nous avons en outre, choisi deux nitramines secondaires dont les propriétés physico-chimiques ont fait par ailleurs l'objet de nombreuses études en raison de leur utilisation dans la chimie des explosifs :

- l'hexogène ou trinitro 1-3-5 trihydro 2-4-6 triazine 1-3-5

- l'octogène ou tétranitro 1-3-5-7 tétrahydro 2-4-6-8 tétrazocine 1-3-5-7

Nous avons, pour notre part, essayé d'approfondir la connaissance du processus de décomposition radiolytique de ces nitramines en utilisant principalement l'analyse des gaz de radiolyse.

Les travaux récemment publiés par J. STALS (2) principalement sur la photolyse de l'hexogène et la comparaison qu'il a faite entre la décomposition thermique, la dégradation photochimique et la fragmentation par spectrométrie de masse, font suite à l'étude systématique entreprise par J. CHERVILLE et ses collaborateurs (3) sur la physico-chimie et la radiolyse γ de l'hexogène, ainsi qu'à différentes études antérieurement mentionnées dans la littérature (4, 5, 6).

.../...

Parmi ces dernières nous retiendrons principalement les travaux de URIZAR (7) qui font état d'essais effectués sur l'octogène.

Il faut remarquer que les molécules étudiées sont suffisamment complexes pour que, malgré l'importance des moyens mis en oeuvre, il n'ait pas encore été possible d'établir un schéma complet des processus primaires de radiolyse. En outre, les tentatives effectuées dans ce sens ont le plus souvent utilisé comme base les résultats qualitatifs et parfois ceux également acquis à la suite d'investigations sur la dégradation thermique de ces composés (8,9,10,11).

Cependant, SURYANARAYANA (12) après avoir identifié par spectrométrie de masse à haute résolution et par marquage des nitramines aux isotopes stables (^{15}N et ^{13}C), les ions fragments, donne un aperçu de ce que pourrait être le processus de fragmentation, sous faisceau d'électrons, de l'hexogène et de l'octogène.

Pour notre part, nous avons abordé le problème par l'analyse quantitative des gaz de radiolyse avant de poursuivre par l'étude du comportement sous rayonnement de l'hexogène et de l'octogène.

C'est ainsi qu'une partie importante de notre travail a été consacrée à l'étude du conditionnement des échantillons et à la mise au point d'un ensemble analytique.

Nous présenterons donc ce travail de la manière suivante :

- le CHAPITRE I décrit d'une part, le procédé de conditionnement des échantillons, d'autre part, les moyens utilisés pour la récupération et l'analyse des gaz de radiolyse

- dans le CHAPITRE II sont présentés les résultats de radiolyse de l'hexogène et de l'octogène

- enfin, l'étude du comportement radiolytique de ces nitramines hétérocycliques fera l'objet du CHAPITRE III.

.../...

CHAPITRE I

SYSTEME REACTIONNEL ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - SYSTEME REACTIONNEL ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I.1 - Préparation des échantillons

I.1.1.- Réactifs

Les deux nitramines sont fournies par la Poudrerie Nationale de SORGUES.

- l'hexogène est purifié par recristallisation successives dans l'acétone,
- l'octogène est purifié par une série de traitements au charbon actif suivie de recristallisations dans l'acétonitrile.

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de ces composés sont groupées dans le tableau I.1.

I.1.2 - Purification

I.1.2.1 - Généralités

Au cours d'études préliminaires effectuées sur la radiolyse de l'hexogène, LINARES (13) a montré l'importance de la pureté de l'échantillon lors d'études radiochimiques.

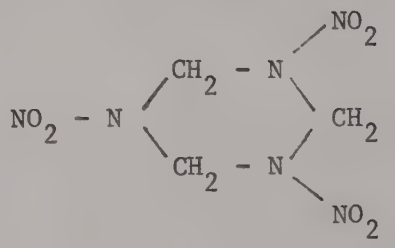
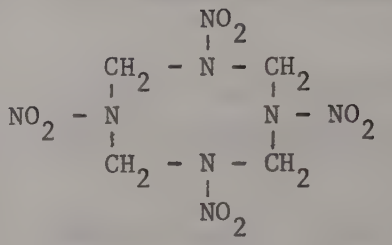
La sublimation sous vide s'est avérée alors être la meilleure méthode pour éliminer les vapeurs de solvants qui s'ajoutaient aux gaz de radiolyse.

Dans le cas de l'octogène, ce procédé se révèle très difficile à mettre en oeuvre. En effet, la sublimation nécessite une tension de vapeur d'environ 10^{-3} Torr ; or la courbe de la figure I.1 montre que cette pression n'est atteinte que pour une température de 200°C imcompatible avec la nécessité de ne pas dégrader la substance. Le dégazage initial est réalisé suivant un processus différent.

.../...

Tableau I.1.

PRINCIPALES PROPRIETES PHYSIQUES

	HEXOGENE	OCTOGENE
Formule brute	$C_3 H_6 N_6 O_6$	$C_4 H_8 N_8 O_8$
Formule développée		
Poids moléculaire	222	296
Nomenclature	Hexogène R. D. X. Cyclonite Trinitro 1-3-5 trihydro 2-4-6 triazine 1-3-5	Octogène H. M. X. Tétranitro 1-3-5-7 tétrahydro 2-4-6-8 tétrazocine 1-3-5-7
Point de fusion	Détermination délicate car la fusion s'accompagne d'une décomposition 202°C < T_f < 205°C	Détermination délicate car la fusion s'accompagne d'une décomposition 279°C

.../...

Propriétés thermodynamiques		
. chaleur spécifique	0,30 cal/g	
. chaleur de combustion	2 285 cal/g	
. chaleur de formation	96 cal/g	47,3 cal/g
Etat cristallin	Orthorombique	Quatre formes allotropiques : β monoclinique - stable 25°C <domaine d'existence < 103°C α Orthorombique - métastable 103°C < domaine d'existence < 162°C γ Monoclinique - métastable sauf pour t ≃ 156°C δ hexagonal labile 160°C < domaine d'existence < 279°C Enthalpie de transition ∞ → δ ΔH = 8,2 cal/g Température commençante : 177 ± 2°C Température maximale : 181°C

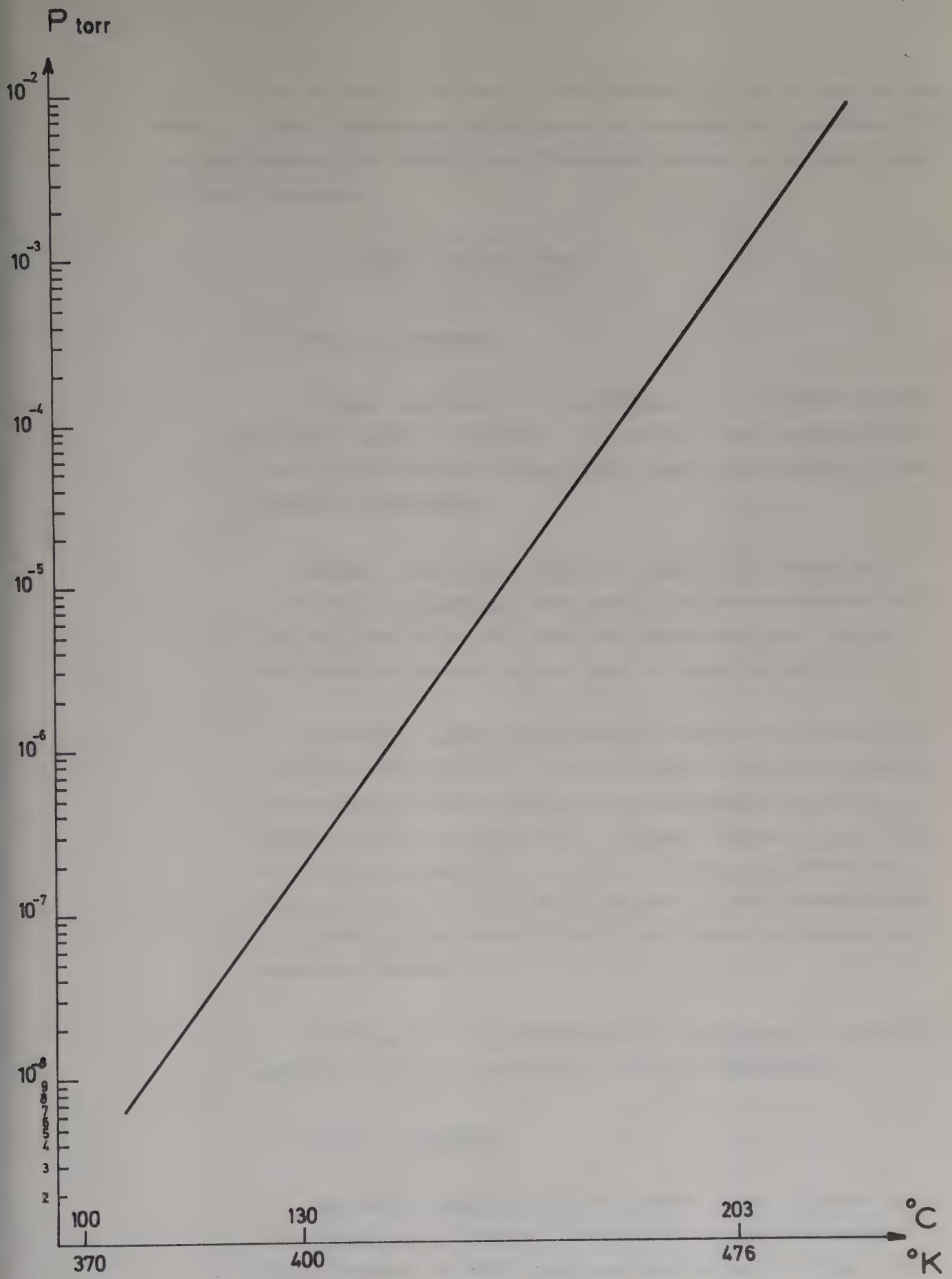


Fig. I-1

Courbe théorique de tension de vapeur de β H.M.X

Afin de pouvoir comparer la radiosensibilité de ces deux nitramines, il était nécessaire de confirmer les résultats déjà annoncés (14) en conditionnant les échantillons d'hexogène suivant le processus adopté pour l'octogène.

I.1.2.2 - Extraction du solvant

a) - Cas de l'octogène

L'étude qualitative du thermogramme de l'octogène (figure I2) montre qu'une transition δ se produit à une température voisine de 180°C alors qu'aucun effet n'est observé pour des températures inférieures.

Malgré l'importante tension de vapeur de l'acétonitrile (T_e = 80°C) un dégazage d'une heure à une température de 180°C sous une pression de 10^{-3} Torr est nécessaire pour éliminer les traces de solvant piégées dans le réseau cristallin.

Différents essais préalablement réalisés à des températures de l'ordre de 120°C et 160°C n'éliminaient pas totalement les traces de solvant ainsi que le démontrent les spectres de masse des gaz de radiolyse de l'octogène (figures I.3 et I.4) où les pics de masse 38 - 39 - 40 - 41 sont spécifiques de l'acétonitrile alors que sur la figure I.5, où la température de chauffage a été portée à 180°C, les traces de solvant ont totalement disparu.

De même, l'on a pu constater qu'en réduisant le temps de chauffage il restait encore des traces d'acétonitrile.

b) - Cas de l'hexogène

Les mêmes considérations ont conduit en se référant au thermogramme de l'hexogène (figure I.6) à adopter une température de chauffe de 150°C sous une pression de 10^{-3} Torr, bien que ce constituant ne présente pas de polycristallinité.

.../...

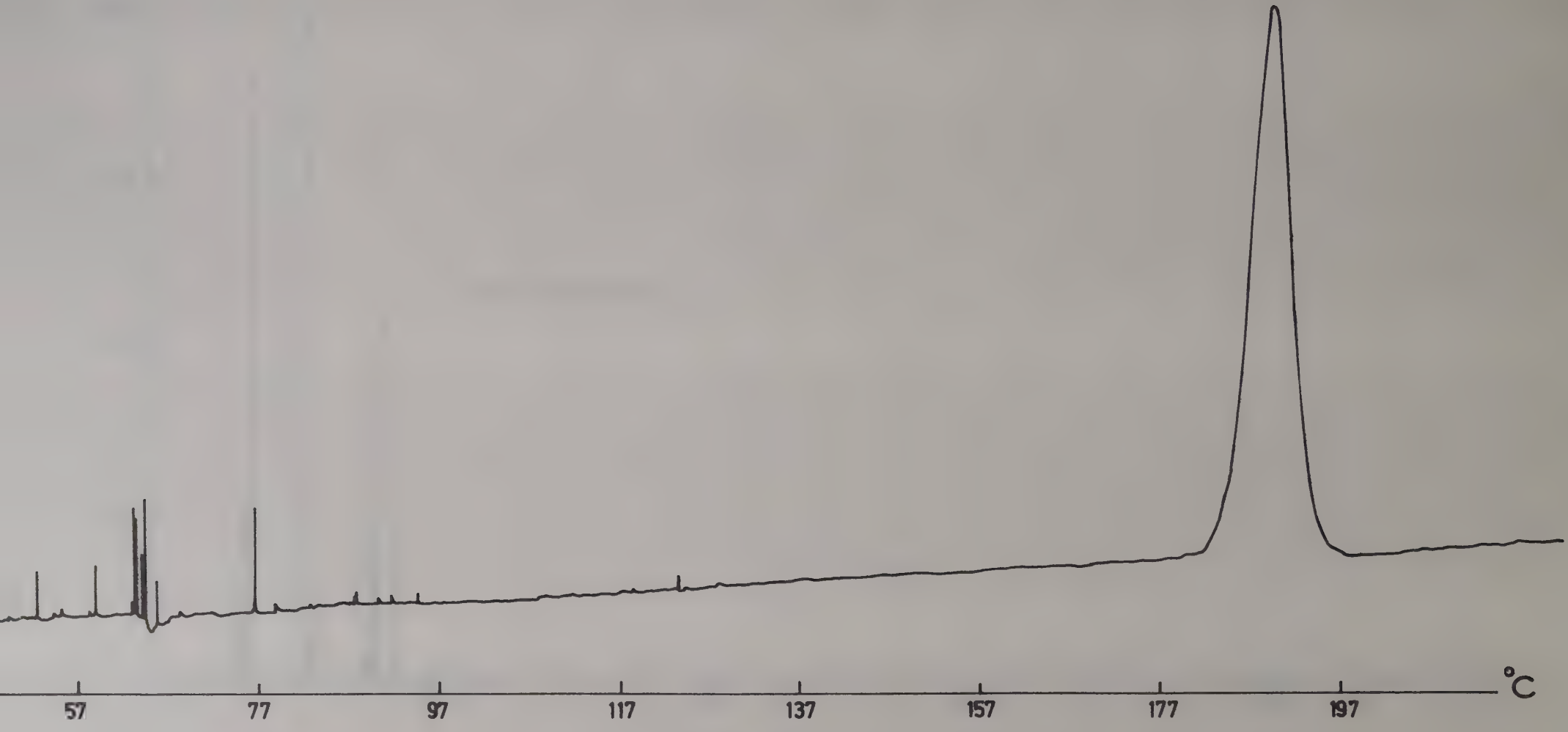


Fig. I-2

Thermogramme de l'Octogène pûr

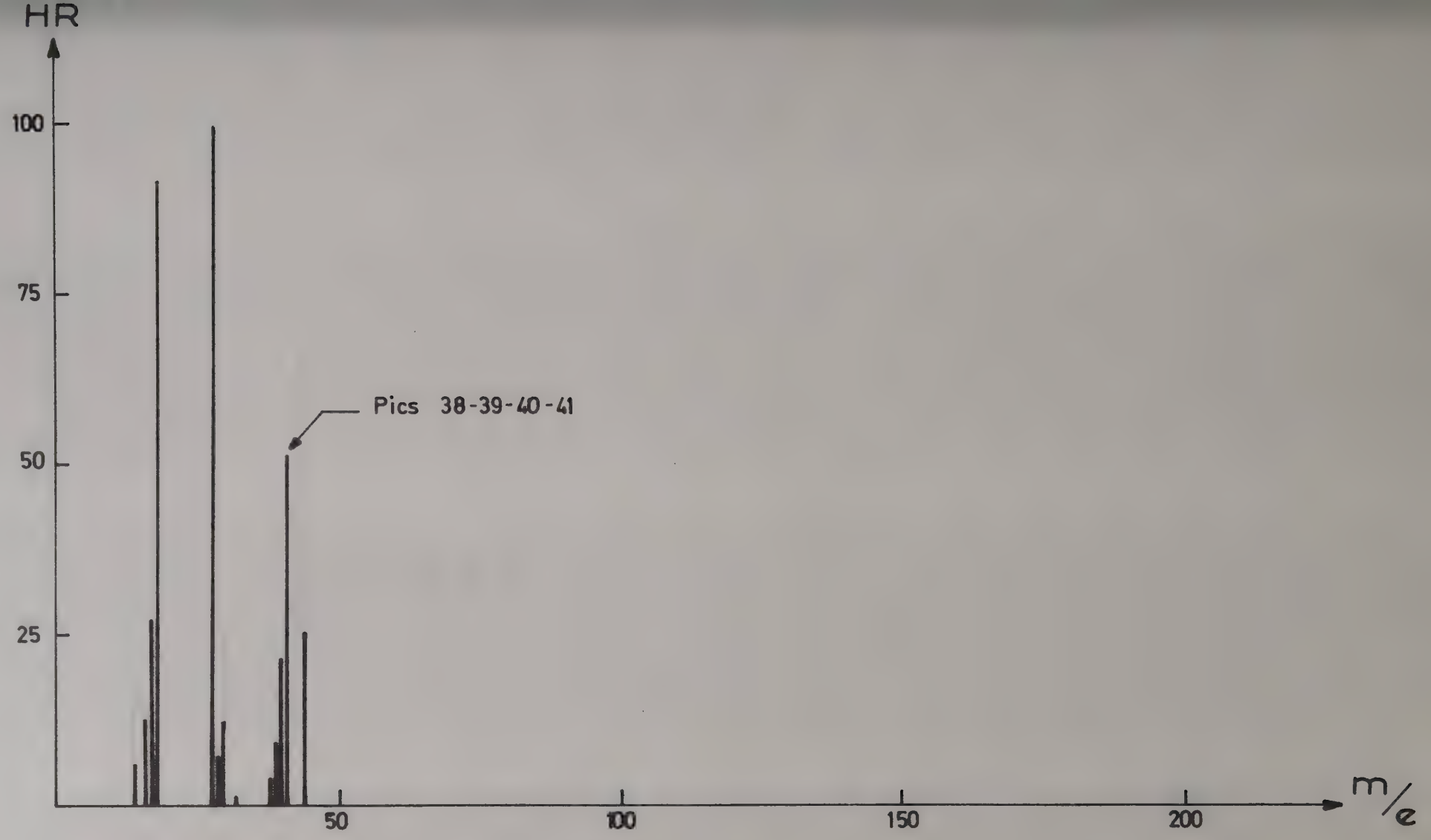


Fig I - 3

Octogène Chauffé 1 Heure à 120°C
Irradié 50 MR - Gaz de Radiolyse

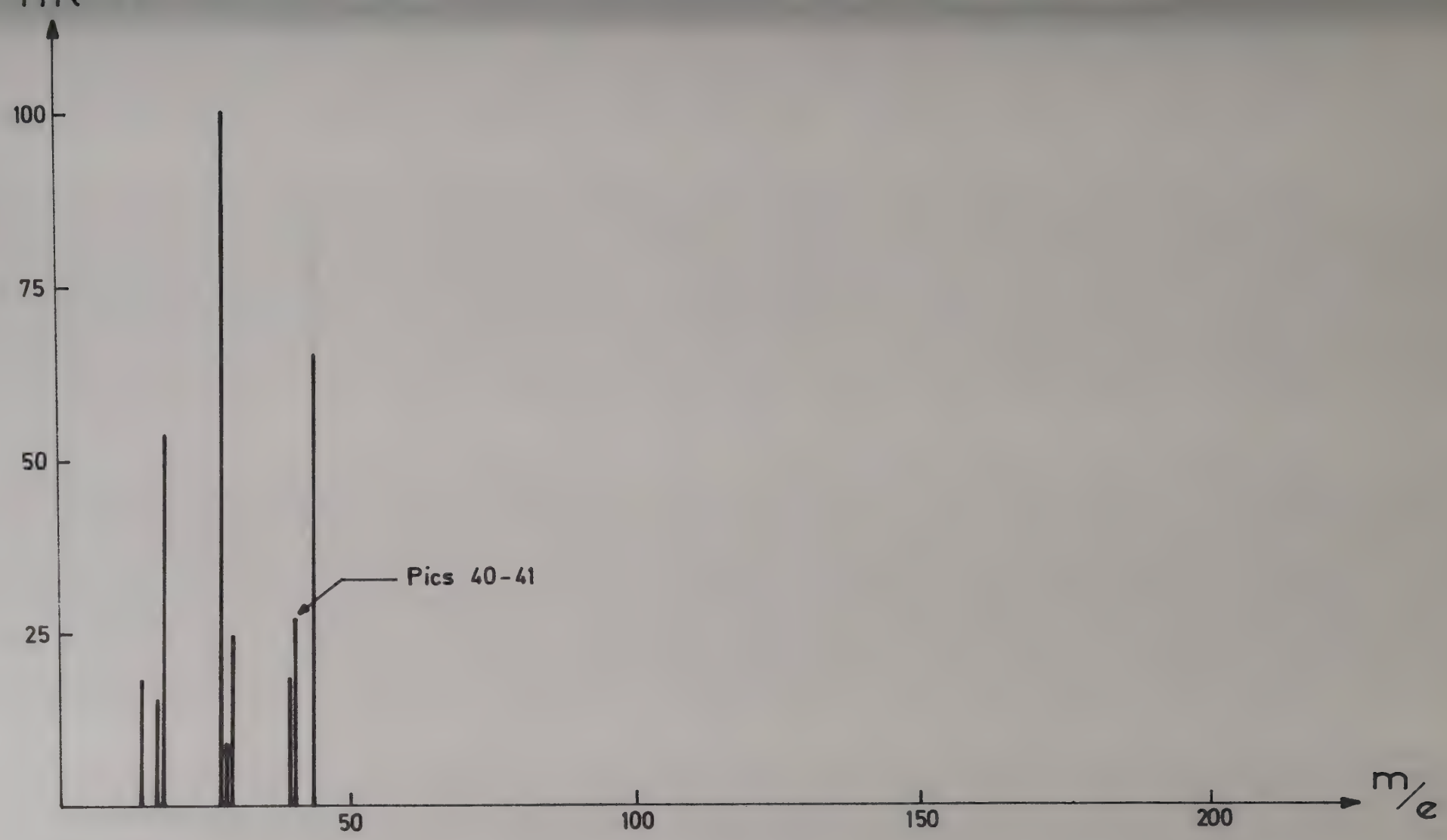


Fig. I-4

Octogène Chauffé 1 Heure à 160°C
Irradié 50 MR - Gaz de Radiolyse

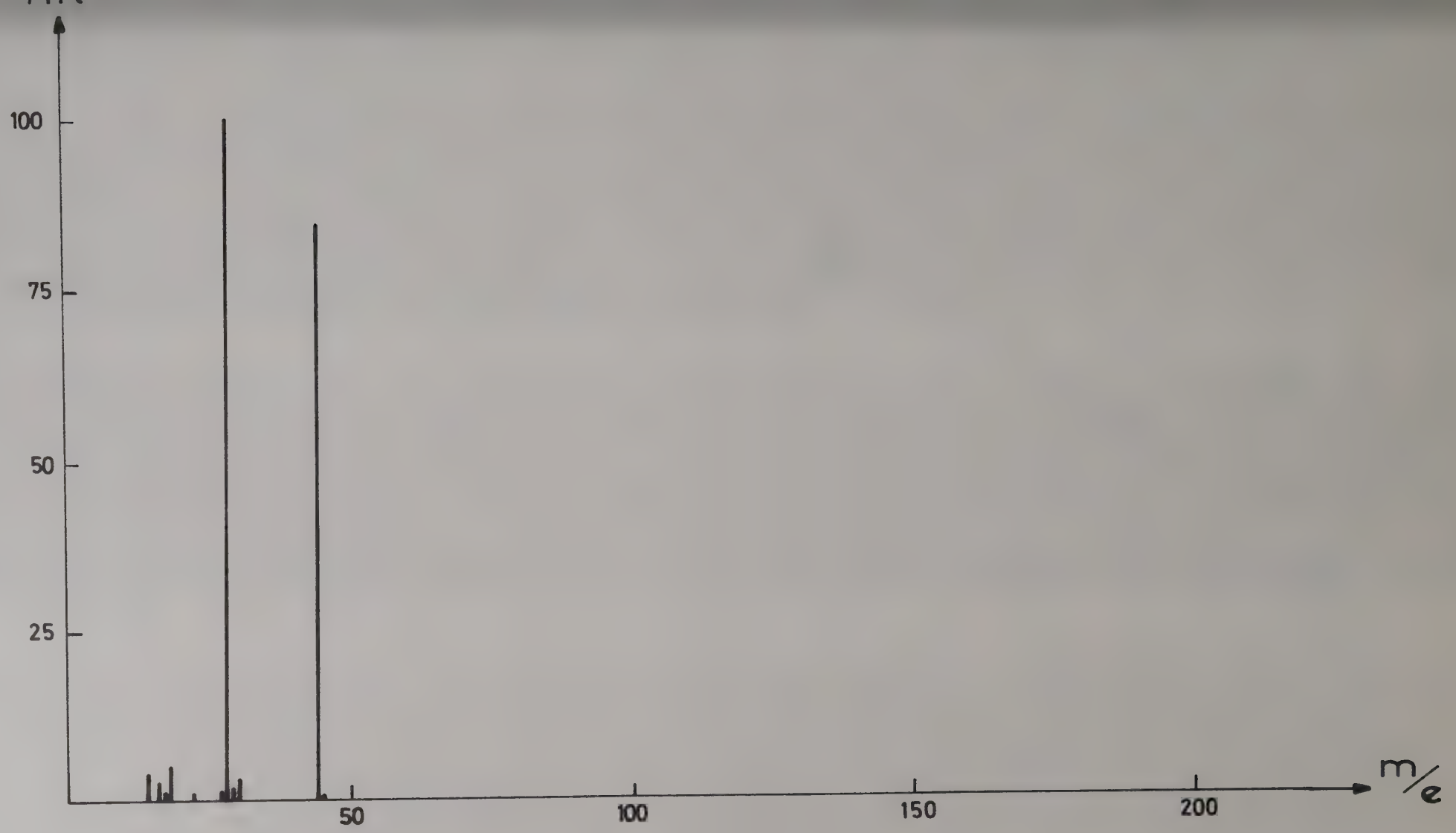


Fig. I-5

Octogène Chauffé 1 Heure à 180°C
Irradié 50 MR - Gaz de Radiolyse

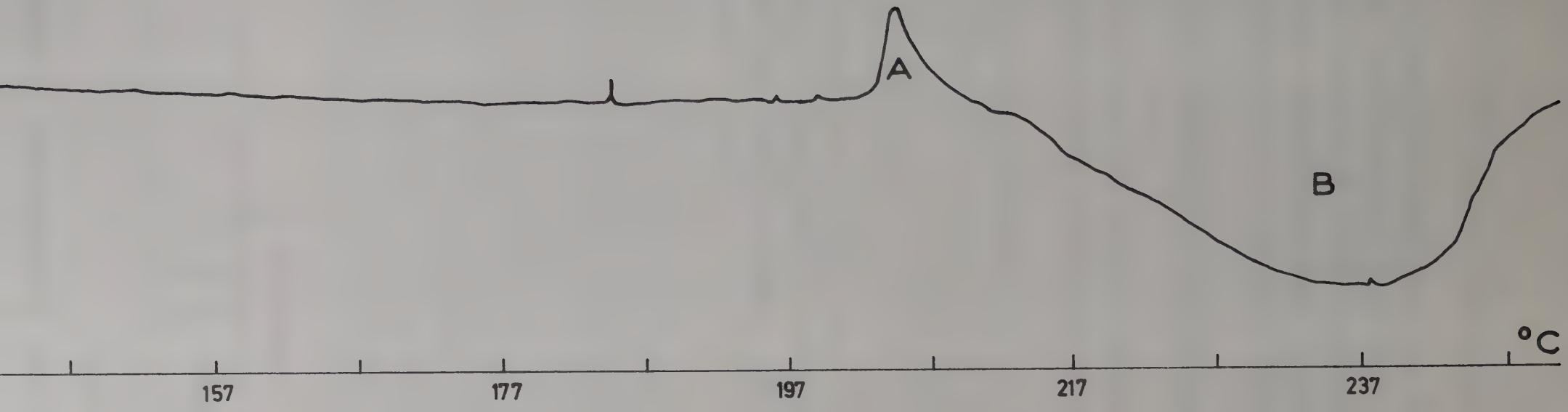


Fig I-6

Thermogramme de l'Hexogène

I.1.3 - Préparation des échantillons

Les prises d'essais de 100 mg sont conditionnées dans des tubes de verre de 1,5 cm^3 de volume et de 12 cm de longueur. Le chauffage est réalisé dans un bain marie. Le vide secondaire est obtenu par l'intermédiaire d'une pompe à diffusion de mercure. Lorsque les conditions de purification ont été atteintes, les tubes sont scellés sous une pression de 10^{-3} Torr.

I.2 - Mode d'activation - Source de rayonnement γ

Les irradiateurs γ à base de radiocobalt sont actuellement les plus commodément utilisés parmi les sources de rayonnement à ionisation diffuse.

L'irradiateur disponible est de type GAMMACELL 220 (figure I.7) à source fixe, dont l'activité actuelle est de 20 000 Ci de ^{60}Co, et le débit de dose de $1,4.10^6$ Rad/h à l'intérieur d'une chambre d'irradiation mobile de volume utile de 3 dm^3.

Cette dernière peut être équipée en fonction des besoins, d'un dispositif permettant la circulation d'un fluide cryogénique. L'utilisation de l'isopentane comme fluide permet de maintenir pendant plusieurs jours des températures de l'ordre de - 120°C.

Le rayonnement γ émis a une énergie moyenne E_m = 1,25 MeV dû à deux transitions nucléaires d'énergie respective 1,17 MeV et 1,33 MeV provoquées par la désintégration du ^{60}Co de période 5,2 ans (figure I.8).

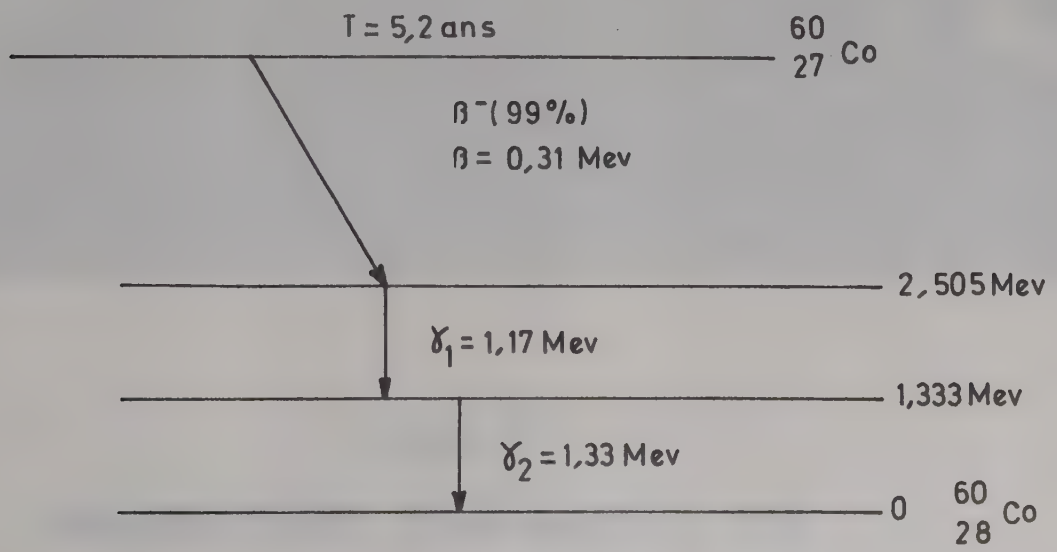


Fig.I-8

SCHEMA DE DESINTEGRATION D'UN NOYAU DE ^{60}Co

Fig I.7

IRRADIATEUR GAMMACELL 220

I.3 - Dosimétrie

La dosimétrie de FRICKE (15) est la méthode chimique la plus employée particulièrement lors des études de radiolyse par les rayonnements à ionisation diffuse.

Utilisable dans la gamme 4.10^{-3} à 4.10^{4} Rads, son principe consiste à mesurer la radio-oxydation d'une solution sulfurique (0,8 N) de sulfate ferreux (10^{-3} M). Cette oxydation est facilement contrôlée par spectrophotométrie directe de l'ion Fe^{3+} formé.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre U.V. BECKMANN D.K. 2.A.

La longueur d'onde affichée est de 3 040 Å. Le coefficient d'extinction molaire de l'ion ferrique ε_o = 2 196 M^{-1} cm^{-1} à 25°C.

Le coefficient de température est de 0,69 % par degré centigrade pour une solution renfermant 0,4 mole d'acide sulfurique par litre.

$$\varepsilon = \varepsilon_o \left[1 + 0{,}0069\ (\theta - 25) \right]$$

On définit le rendement radiochimique G, comme le nombre d'ions formés pour une dose absorbée de 100 eV.

La littérature donne (16) :

$$G\ (Fe^{3+}) = 15{,}6 \pm 0{,}1$$

La dose absorbée est calculée à partir de l'équation :

$$D_{eV}/g = \frac{\Delta\ (D.O).N.100}{\rho.G.\varepsilon_o \left[1 + 0{,}0069\ (\theta - 25)\right] .10^{3}}$$

- Δ (D.O) : Différence entre la densité optique de l'échantillon irradié et celle du témoin
- N : Nombre d'Avogadro = $6{,}023.10^{-23}$ $mole^{-1}$
- ρ : Densité de la solution (1,024 g/cm^3 pour une solution 0,8 N H_2SO_4)
- G : Rendement radiochimique : 15,6
- ε_o : Coefficient d'extinction moléculaire à 25°C.

soit

$$D_{rad/g} = \frac{\Delta(D.O).N.100.1{,}602.10^{-14}}{\rho.G.\varepsilon_o \left[1 + 0{,}0069\ (\theta - 25)\right] 10^{3}}$$

.../...

I.4 - Techniques utilisées

I.4.1 - Généralités

La décomposition radiolytique des nitramines secondaires, conduit à la formation en très faible quantité de mélanges complexes de gaz renfermant principalement de l'azote, des oxydes d'azote, des oxydes de carbone, de l'eau et de l'aldéhyde formique (14, 17).

Au cours de notre travail, il n'est pas fait mention de la contribution de l'acide cyanhydrique également présent à l'état de traces, ceci en raison des difficultés que présente l'analyse de cet élément.

Parmi les différents moyens analytiques, nous avons retenu la chromatographie d'absorption gaz solide, actuellement technique classique et éprouvée en raison de sa haute sensibilité et de sa rapidité qui permettent de l'utiliser couramment pour la séparation et l'analyse quantitative de traces de gaz inorganiques (18).

Cependant, l'identification des constituants est réalisée par couplage chromatographie - spectrométrie de masse. La technique de récupération du volume total des gaz est élaborée en fonction de l'étude des thermogrammes des nitramines irradiées, obtenus avec un calorimètre différentiel (19). Un dispositif de mesure de pression et d'introduction directe des gaz de radiolyse dans le chromatographe est cependant réalisé.

I.4.2 - Extraction des gaz de radiolyse

I.4.2.1 - Gaz libres de radiolyse

On effectue la récupération des gaz libres de radiolyse directement par balayage de la boucle d'introduction (cf. I.4.3.2) par le gaz vecteur, après avoir brisé le tube. Au cours des essais de reproductibilité, les conditions opératoires sont bien définies. On élimine ainsi le paramètre introduit par la diffusion dans le temps des gaz piégés dans le réseau cristallin.

.../...

I.4.2.2 - Volume total des gaz de radiolyse

a) - Octogène

Le thermogramme de l'octogène irradié (figure I.9) présente un exotherme de restitution d'énergie dans l'intervalle de température 115°C - 160°C, dû à la décomposition de produits condensés formés au cours de la dégradation radiolytique de l'octogène. D'autre part, l'endotherme caractéristique de la transition δ du réseau cristallin se trouve déplacé vers une température de 170°C. De l'ensemble de ces constatations, il résulte qu'un chauffage durant une heure à cette température, provoque la dégradation des produits solides de radiolyse et facilite la libération des gaz réellement occlus à la faveur des mouvements du réseau cristallin.

Le thermogramme de l'octogène irradié ainsi chauffé, ne présente plus de zone de restitution d'énergie.

Afin de s'assurer de la complète transformation en phase δ, la température est fixée à 180°C.

La zone de dégradation thermique n'est pas atteinte (figure I.10). Ceci est d'ailleurs confirmé expérimentalement (la courbe d'évolution des gaz en fonction de la dose d'irradiation : figure II.9 passe par l'origine).

b) - Hexogène

La récupération du volume total de gaz, s'effectue suivant le même processus. Seule la température de chauffage déduite du thermogramme de l'hexogène irradié (figure I.11) est fixée à 150°C.

.../...

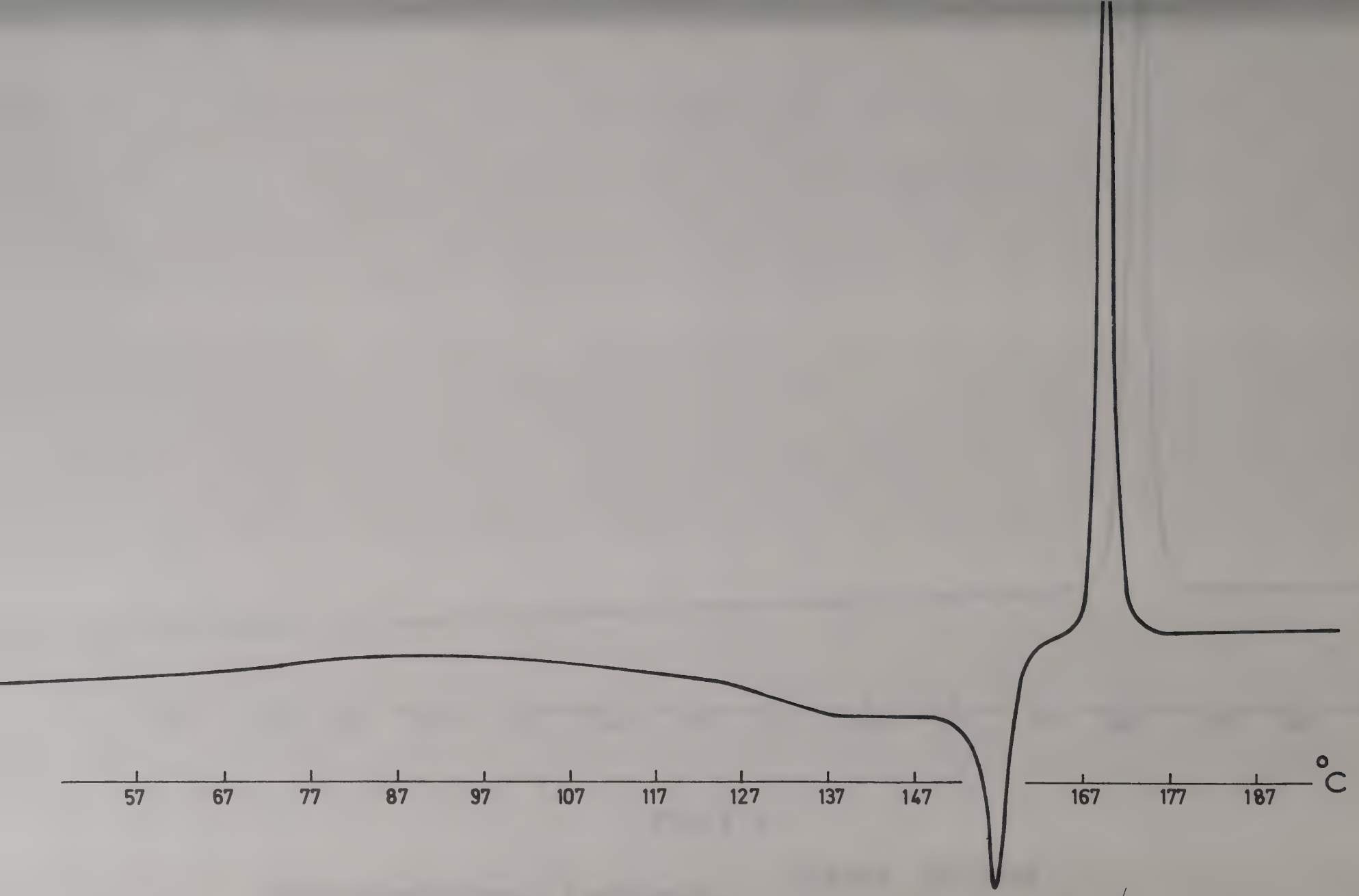


Fig. I-9_ Thermogramme de l'Octogène irradié

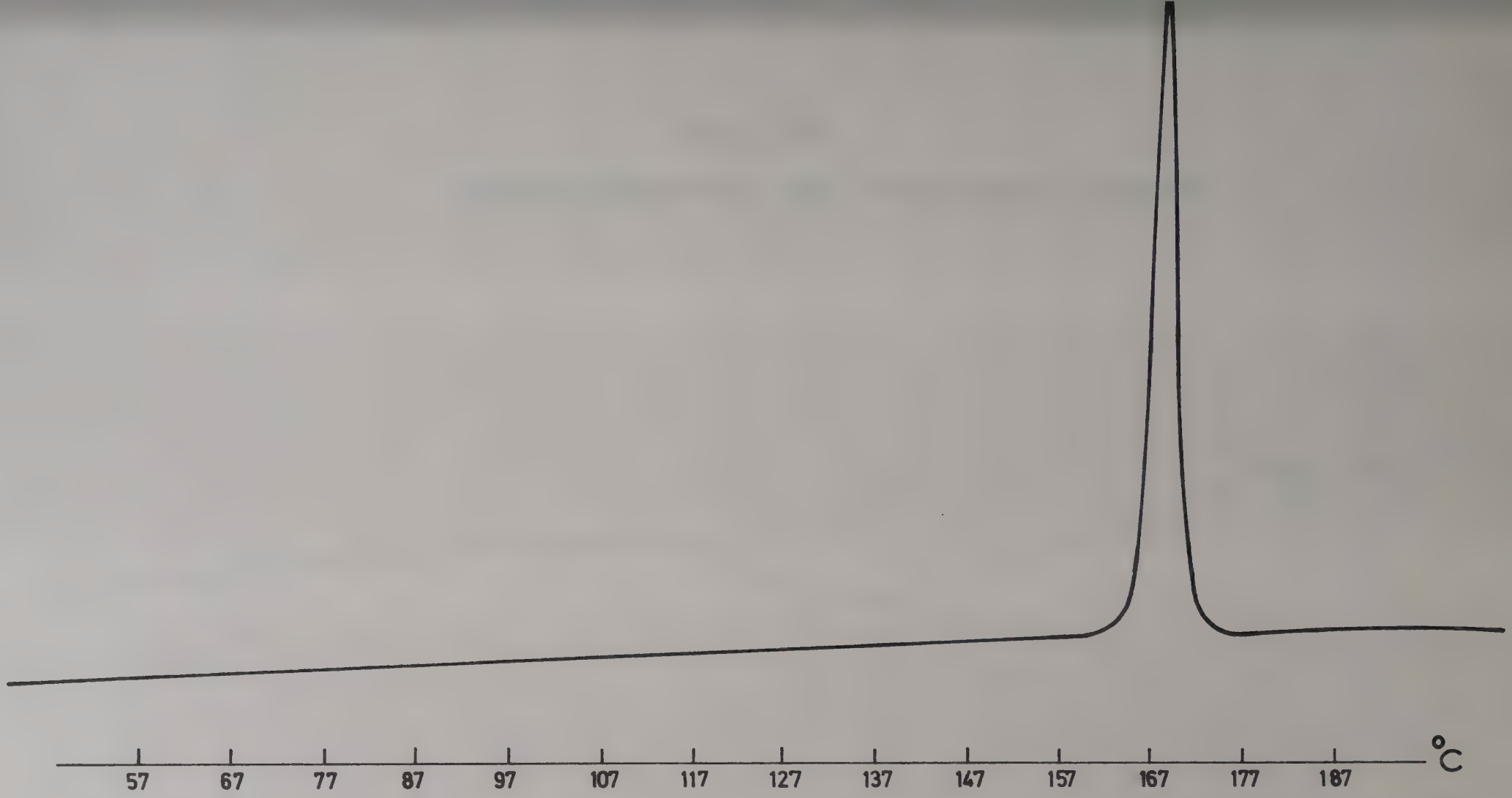
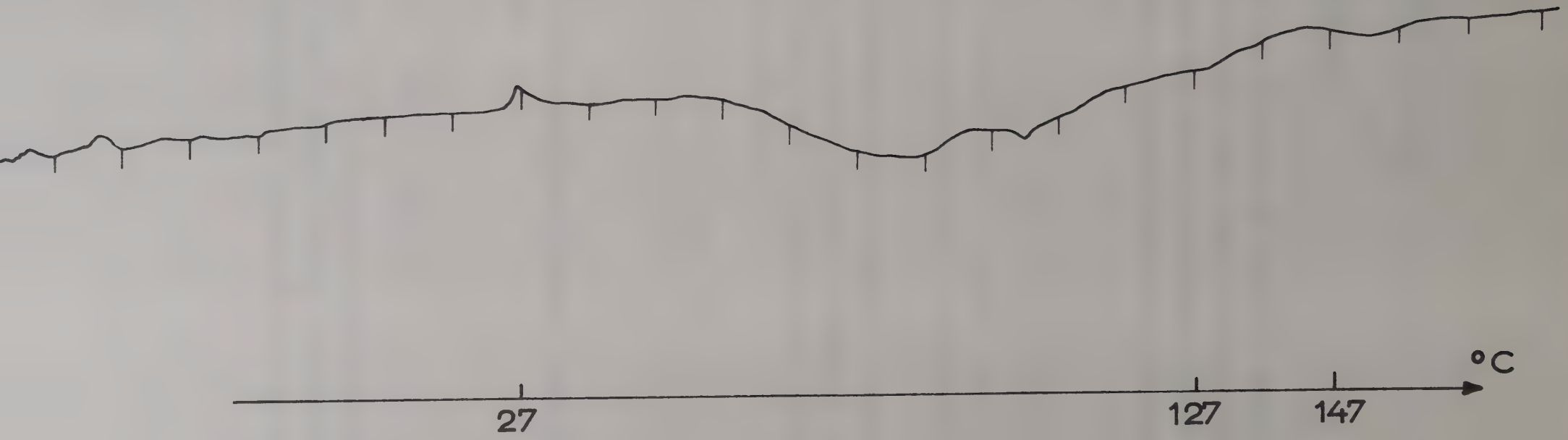


Fig. I-10

Thermogramme Octogène Irradié 50 MR
Chauffé 1 Heure à 180°

Fig. I-11

Thermogramme de l'Hexogène irradié



I.4.3 - Système d'introduction des gaz

I.4.3.1 - Description

Plusieurs techniques permettant de mesurer la pression et d'injecter un échantillon de gaz simple sous vide partiel dans un chromatographe sont mentionnées dans la littérature (20, 21). De conception assez complexes, elles sont applicables à d'importantes quantités de substance.

Le dispositif (figure I.12) au demeurant très simple, conçu pour l'analyse de faibles quantités de gaz à pression réduite, permet d'une part, la mesure directe de cette dernière, d'autre part, l'introduction des échantillons gazeux dans le chromatographe.

La partie I directement reliée à l'appareil d'analyse est essentiellement formée d'une boucle de 12 cm^3 de volume et d'un manomètre à mercure. Une branche mobile AB munie de deux robinets pointeau, sert de logement aux ampoules.

Par l'intermédiaire d'une vanne quatre voies (1) , le gaz vecteur est introduit dans le chromatographe, ou peut au préalable balayer la boucle.

Deux robinets trois voies (2) et (3) isolent respectivement lorsqu'il est nécessaire :

- les éléments I et II
- la boucle et le manomètre à mercure.

La partie II assure la liaison de l'ensemble avec une ligne à vide. Une jauge type Pirani, contrôle, suivant la position des vannes (4) et (5) , l'efficacité de la source de vide, ou l'étanchéité de la boucle.

.../...

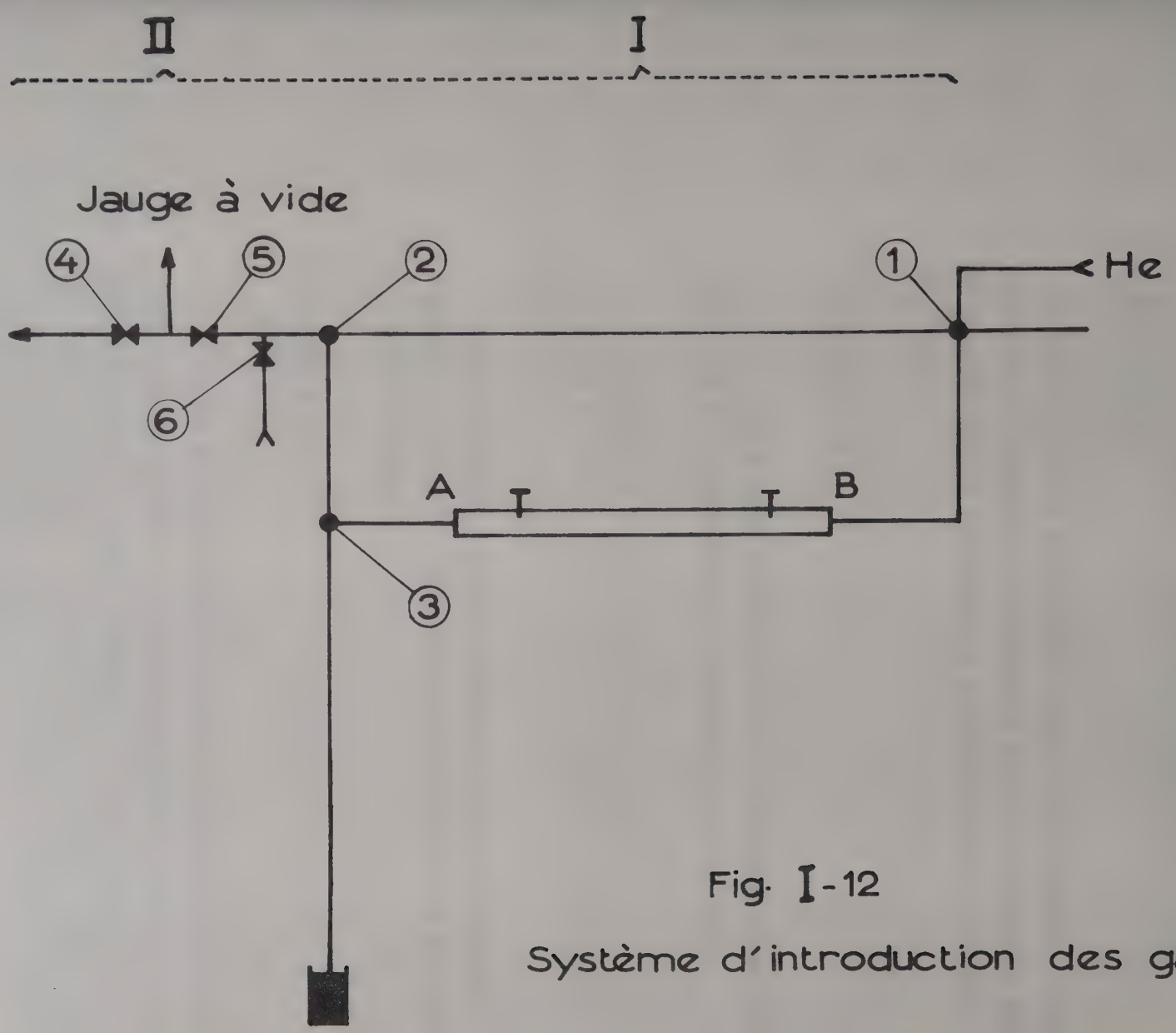


Fig. I-12

Système d'introduction des gaz

Un orifice d'admission des gaz étalons est également prévu (vanne (6)).

I.4.3.2 - Principe de fonctionnement (voir page 25)

- Figure I.12a

Le gaz vecteur balaye directement les colonnes du chromatographe. L'ampoule renfermant le gaz est introduite dans la branche AB. La pression est abaissée dans la branche à 10^{-3} Torr.

- Figure I.12b

La ligne à vide étant isolée par l'intermédiaire de la vanne (4) , l'étanchéité de l'ensemble est vérifiée.

La vanne (2) isolant à son tour la partie II, l'ampoule est alors brisée à ses extrémités au moyen de deux vannes pointeau.

Un cathétomètre permet d'effectuer sur le manomètre à mercure, une lecture précise de la pression des gaz détendus dans la boucle.

- Figure I.12c

Système en position d'introduction des gaz. La totalité de l'échantillon est récupérée en faisant agir une surpression P sur le vase d'expansion V du manomètre. La vanne (3) isole ce dernier. Par action sur le robinet (1) le gaz vecteur en balayant la boucle entraîne les échantillons gazeux dans le chromatographe.

Remarque : Un trop grand volume de la boucle engendre, au début du balayage de celle-ci par le gaz vecteur, une dérive de la ligne de base qui rend toute analyse imprécise.

.../...

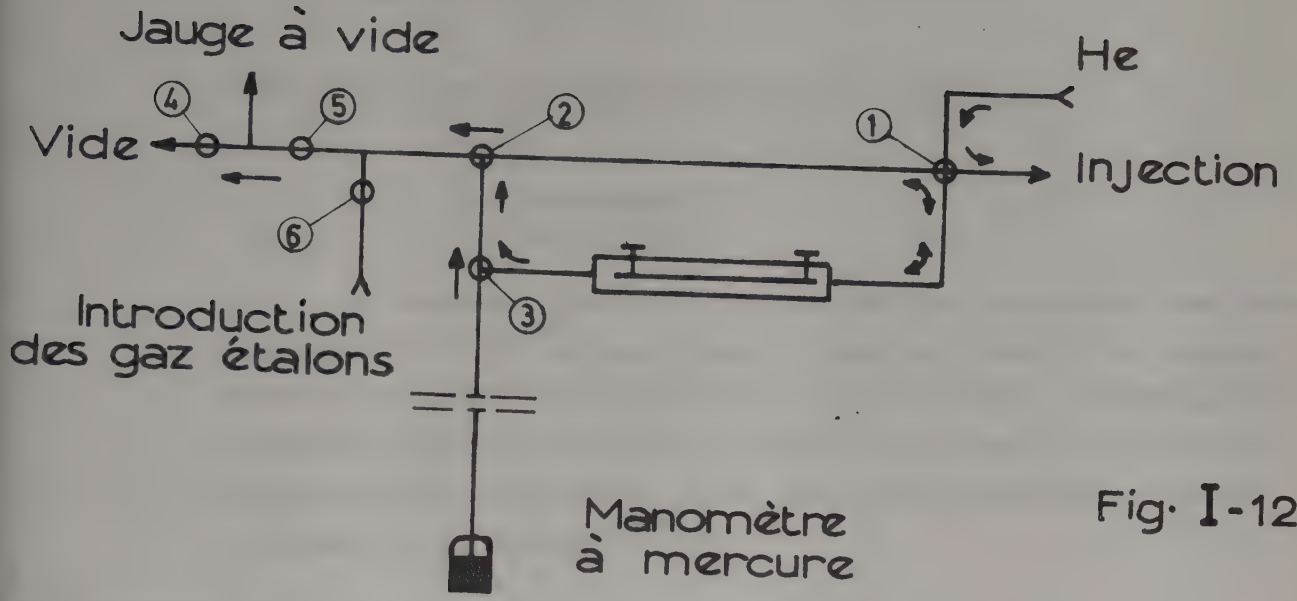


Fig. I-12 a

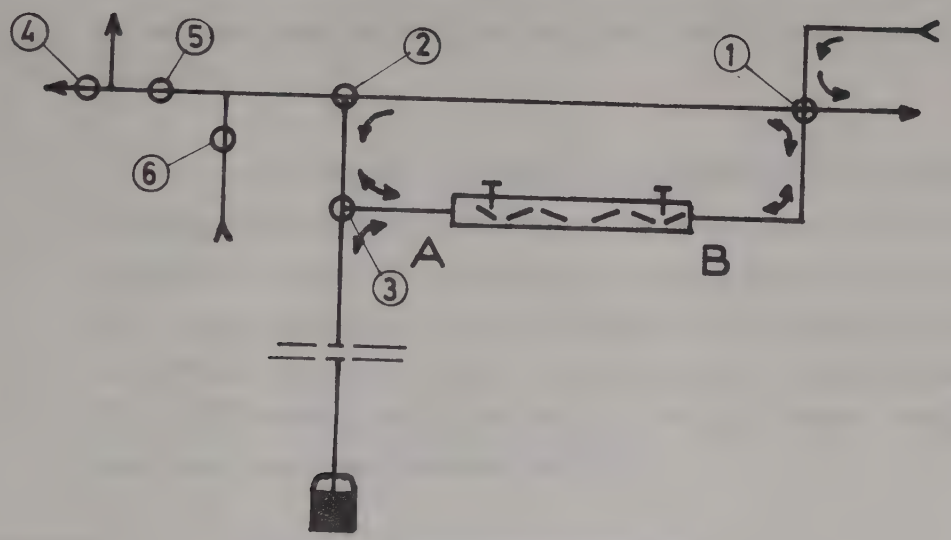


Fig. I-12 b

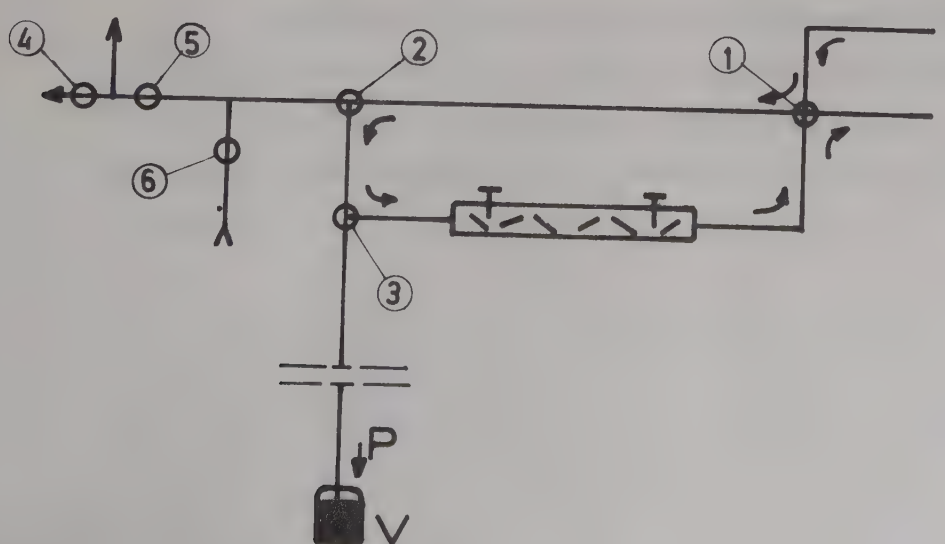


Fig. I-12 c

Compte tenu de la faible quantité de gaz à analyser, il a fallu atténuer ce phénomène en ramenant le volume de la boucle à 12 cm^3.

I.4.4 - Traitement analytique des gaz de radiolyse

I.4.4.1 - Généralités

En général l'analyse chromatographique de mélanges complexes, contenant à la fois des gaz légers et des gaz lourds plus ou moins polaires, ne peut être obtenue avec une seule phase séparatrice stationnaire et doit souvent faire appel à un système à deux ou trois colonnes disposées en série ou en parallèle, contenant des phases de rétention différentes.

Dans le cas de mélanges renfermant des oxydes d'azote, de nombreuses possibilités assez complexes et difficilement adaptables à des analyses de routine sont mentionnées dans la littérature (22, 23, 24).

La technique utilisée par TRANCHANT (25), beaucoup plus simple, convient parfaitement à la séparation de gaz lourds, sans toutefois mettre en évidence les traces d'eau. Ce n'est que lors de l'apparition de nouvelles phases stationnaires du type porapak (polymère poreux à base de divinylbenzène) que des composés de polarité différente, tels que CO_2, N_2O et H_2O furent simultanément séparés avec une bonne résolution (26).

I.4.4.2 - Technique d'analyse

L'appareil utilisé est un chromatographe MICROTEX CG 2000 équipé de deux colonnes, 1'une de porapak Q 60-80 Mesh (diamètre 6 mm, longeur 2,5 m), 1'autre de tamis moléculaire 13 X - 60-80 Mesh (diamètre 3 mm, longueur 8 m) disposées de part et d'autre du catharomètre.

.../...

I.4.4.3 - Conditions expérimentales

Chaque branche du catharomètre intervenant successivement comme instrument de détection et comme référence (figure I.13), le débit de gaz vecteur et la température sont ajustés de telle sorte qu'il n'y ait pas interférence des pics correspondant à des polarités inverses.

- gaz vecteur : Hélium
- pression d'entrée : 2,4 bar
- pression de sortie : 1 bar
- débit à la sortie : 44 cm^3/minute
- température du détecteur : 80°C
- alimentation du filament : 200 mA
- température du four : 40°C (utilisation en isotherme)

I.4.4.4.- Identification des éluats - Couplage C.P.G. - S.M.

Lors de la mise au point de la méthode d'analyse, la réalisation d'un couplage chromatographie-spectrométrie de masse (figure I.14) a permis l'identification rapide des différents pics. Sans toutefois décrire en détail cette nouvelle technique, que son efficacité rend particulièrement adaptée à l'analyse de traces, rappelons que la principale difficulté consiste à faire passer le gaz sortant du chromatographe à pression atmosphérique, dans la source d'ionisation du spectromètre de masse dont la pression de fonctionnement au niveau de la source est de l'ordre de 10^{-5} Torr.

La réalisation de cette condition a, dans notre cas, été facilitée par un débit de gaz vecteur relativement faible et par l'adjonction d'un séparateur dans lequel le gaz sortant du catharomètre est pompé en continu à travers un tube en verre fritté. Ainsi seul l'échantillon pénètre dans la source d'ionisation où la pression est maintenue à 10^{-5} Torr environ.

Ce couplage avec le spectromètre de masse VARIAN-MAT type CH.4 est réalisé au moyen d'un séparateur BIEMANN double étage (figure I.15) maintenu à une température de 100°C.

.../...

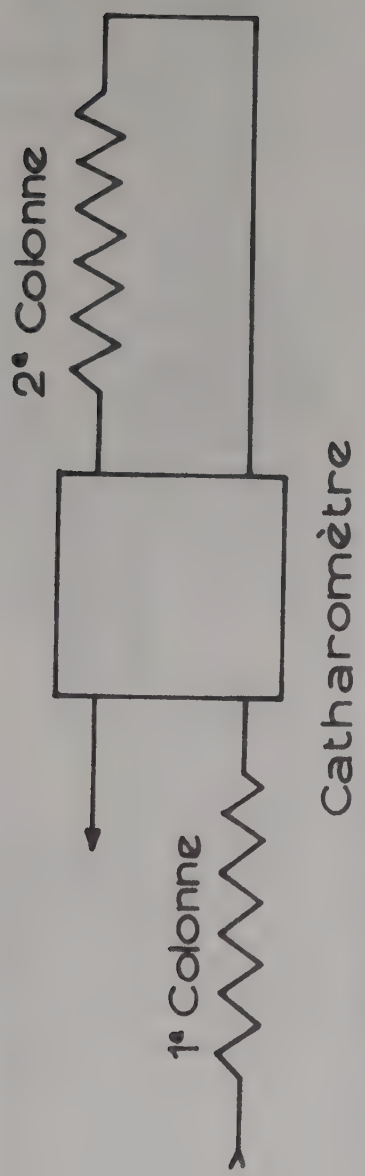


Fig. I-13

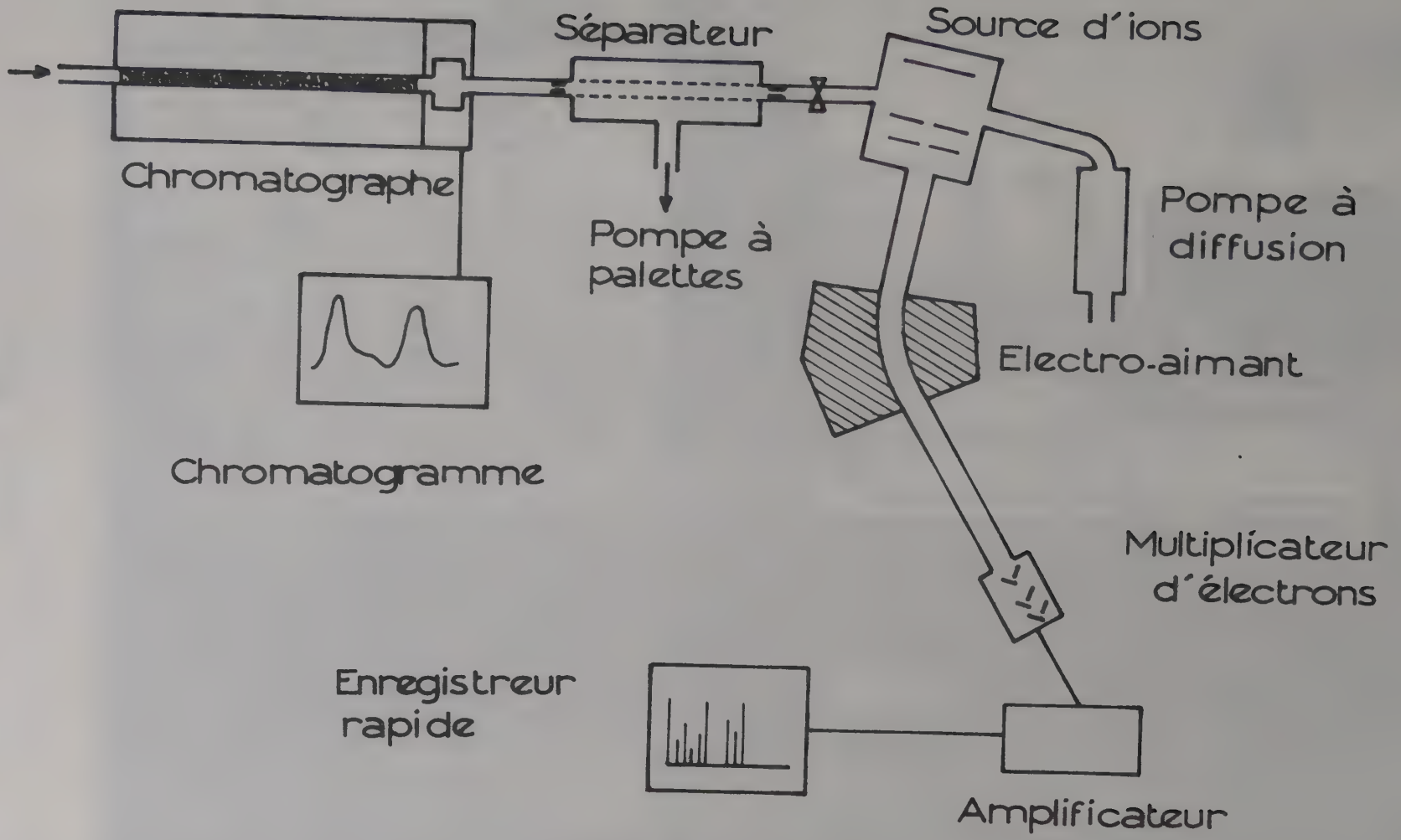


Fig. I-14

Schéma de principe du couplage Chromatographie Spectrométrie de masse

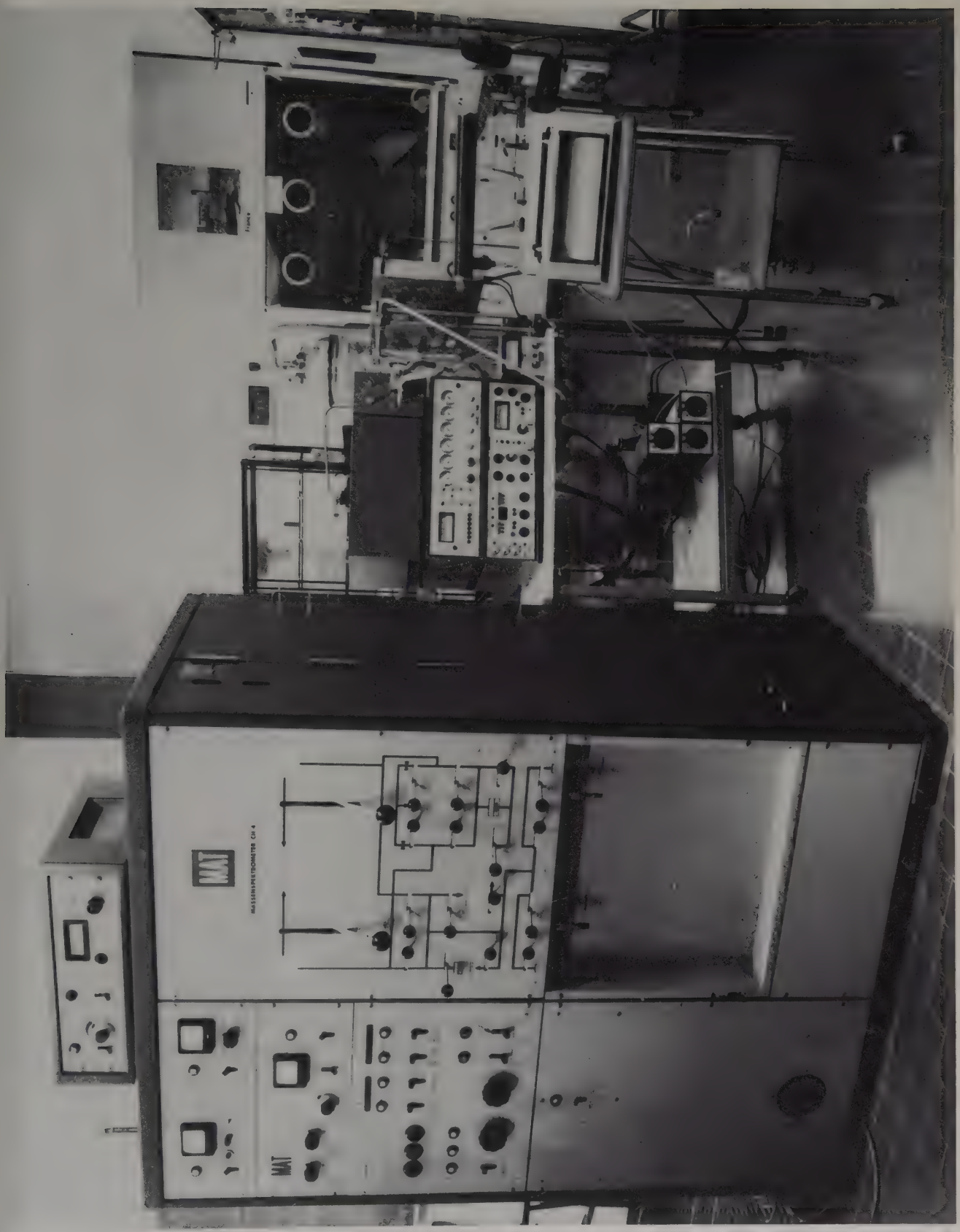


Fig I.15

ENSEMBLE COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE

SPECTOMETRIE DE MASSE

La source d'ionisation du spectromètre de masse est thermostatée à 250°C. La pression à l'intérieur de la source est voisine de 5.10^{-5} Torr.

- énergie d'ionisation : 70 eV
- tension d'accélération : 3000 Volts
- détecteur : multiplicateur d'électrons.

I.4.4.5 - Ordre de sortie des gaz

La figure I.16 représente le chromatogramme d'un mélange gazeux renfermant :

$$O_2 - N_2 - N_2O - CO - CO_2 - H_2O$$

La première colonne (porapak Q) sépare distinctement N_2O, CO_2 et H_2O des gaz légers. Ceux-ci apparaissent au début du chromatogramme sous forme d'un pic composite.

La deuxième colonne (tamis moléculaire 13 X) élue les gaz légers et absorbe les gaz lourds.

I.4.4.6 - Cas particulier de l'aldéhyde formique

L'aldéhyde formique n'est pas décelé par la phase stationnaire adaptée aux autres constituants. Le faible volume de gaz de radiolyse ne permettant pas d'effectuer un fractionnement, cette analyse est réalisée séparément par chromatographie en phase vapeur sur une série d'échantillons ayant absorbés la même dose.

L'appareil utilisé est un PERKIN-ELMER type F.7, équipé d'une colonne de porapak S 100-180 mesh (diamètre 3,2 mm, longueur 3 m) :

.../...

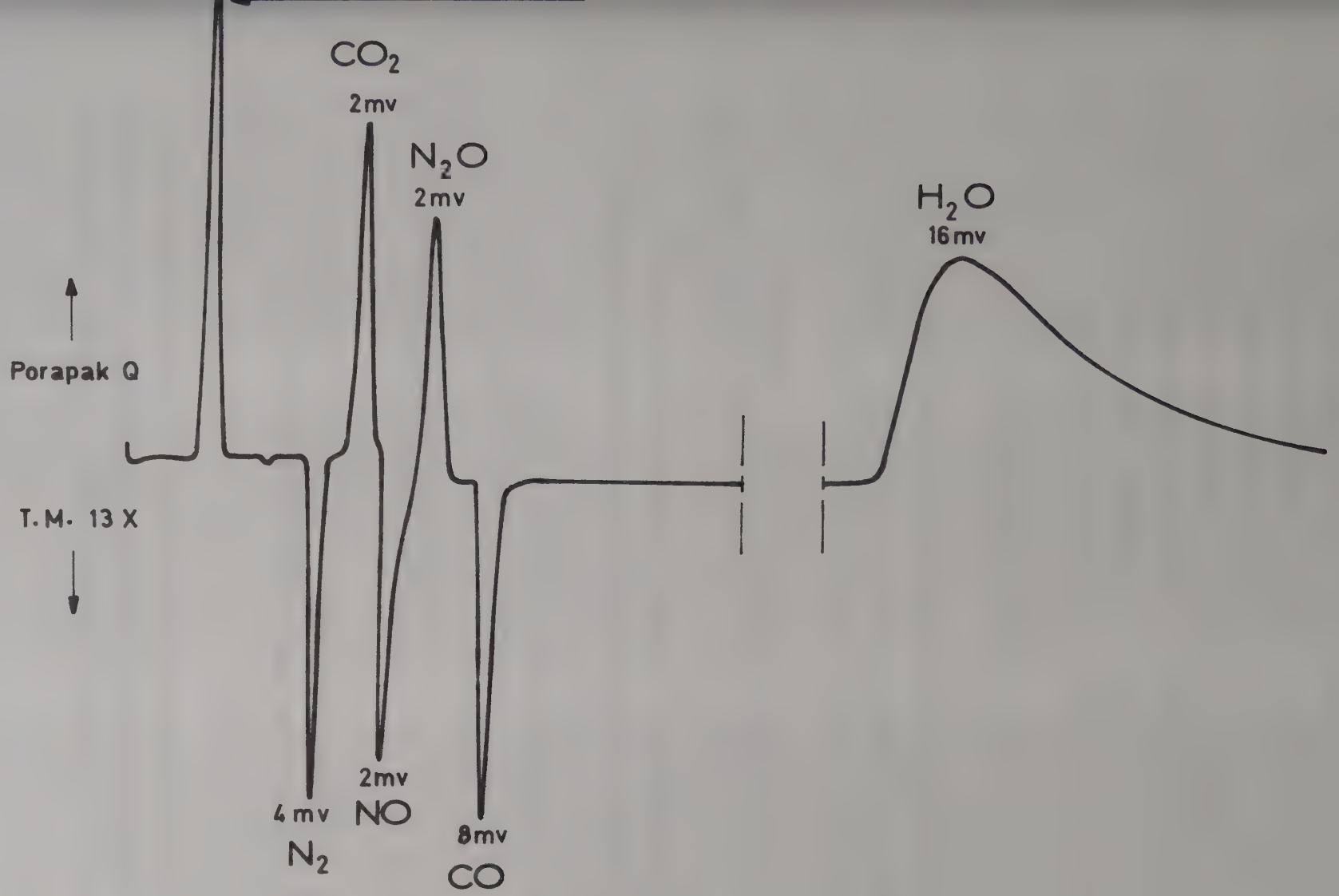


Fig. I-16

- gaz vecteur : Hélium
- pression d'entrée : 4 bar
- pression de sortie : 1 bar
- débit à la sortie : 23 cm^3/minute
- température du détecteur : 150°C
- alimentation filament : 120 mA
- température de la colonne : 125°C.

I.4.4.7 - Analyse quantitative

L'analyse quantitative est effectuée par comparaison des réponses obtenues avec celles résultant du passage d'un mélange étalon dans le chromatographe dans les mêmes conditions opératoires.

Lesmélanges étalons de composition voisine de celle des échantillons, sont préparés à partir de gaz de haute pureté.

La reproductibilité de la mesure a été vérifiée et l'incertitude sur les résultats est obtenue par la loi de STUDENT (27).

La précision de la méthode pour un intervalle de confiance de 95 % est déterminée (tableau I.2).

I.4.5 - Calorimétrie différentielle

Les thermogrammes sont obtenus à l'aide d'un calorimètre différentiel à puissance compensée ELECTRONIQUE ARION - type C.P.C. 600 (licence C.E.A.) (figure I.17).

Cet appareil permet de mesurer quantitativement les effets thermiques en absorption ou en dégagement de chaleur au cours d'un échauffement linéaire qui peut être continu de - 196°C à +400°C (rapport C.E.A.-R 3181).

.../...

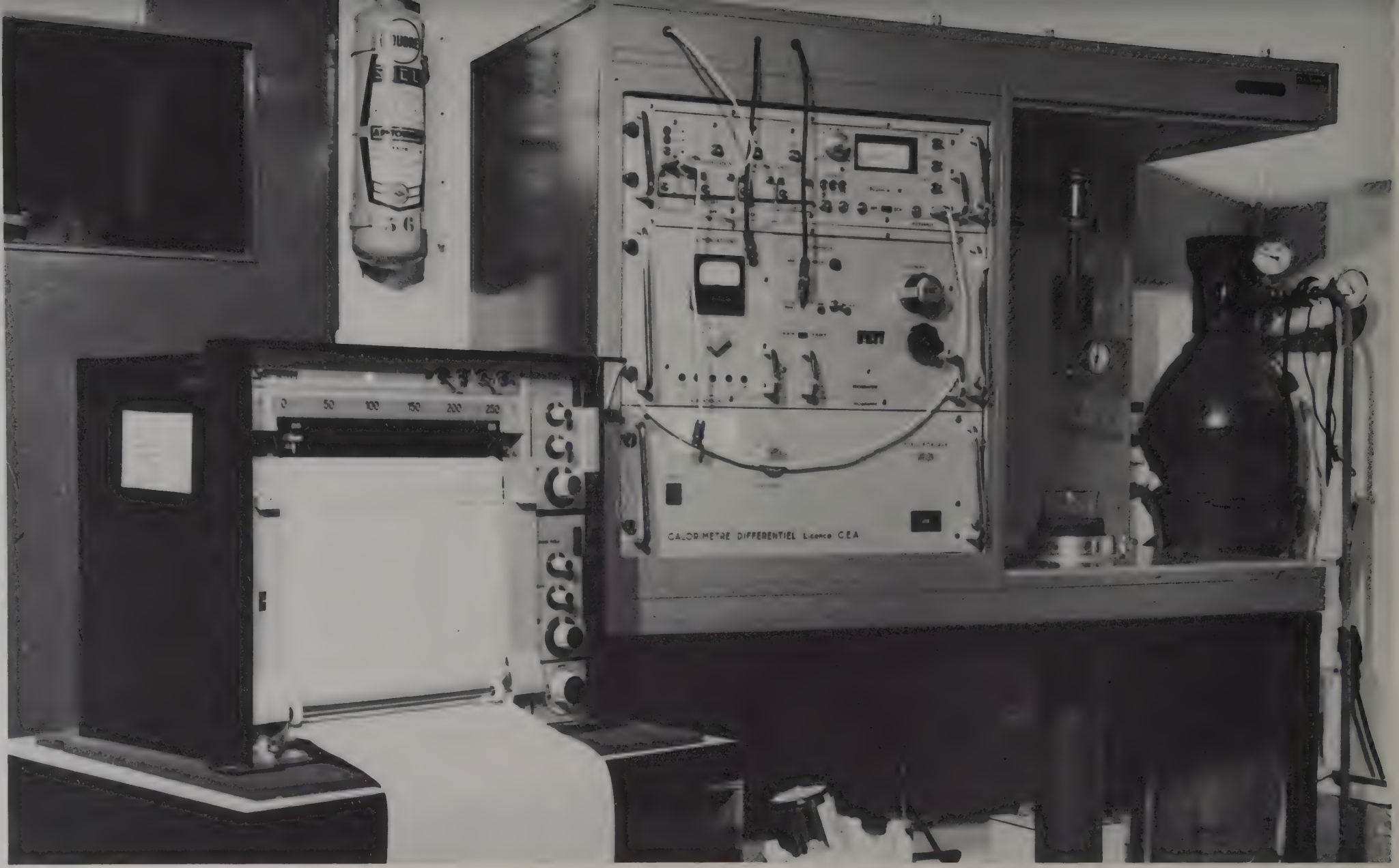


Fig I.17

Son principe consiste à mesurer le dégagement ou l'absorption de puissance ΔP concomitant du rétablissement de l'équilibre thermique entre un échantillon témoin et l'échantillon actif.

En supposant une adiabaticité parfaite, le bilan thermique peut alors s'écrire :

$$m \left(C + \frac{dE}{d\theta}\right) \frac{d\theta}{dt} = P_1 \qquad \text{Actif}$$

$$m \left(C \cdot \frac{d\theta}{dt}\right) = P_2 \qquad \text{témoin}$$

d'où

$$\Delta P = P_1 - P_2 = m \frac{dE}{dt}$$

L'intégration dans le temps de la variation de ΔP constitue une mesure directe de l'énergie mise en jeu au cours de l'effet thermique.

TABLEAU I.2

	O_2	N_2	N_2O	NO	CO	CO_2	H_2O
$(\frac{H}{P})$ *	52	25,5	15,2	19,1	15	19,7	2,38
	53	25,2	15,2	19,1	14,4	19,7	2,41
	52,4	25,3	15,3	18,7	14,7	19,7	2,39
	53,8	25,1	16,1	18,6	15,7	20,3	2,39
	53,8	24,4	14,8	18	15,1	18,8	2,37
	53,5	25,7	15,5	17,9	15,3	20,2	2,40
	52,8	24,1	15,3	17,5	14,6	18,8	2,39
	54	25,7	15,4	17,5	14,6	18,8	2,41
	53	25,3	15,4	17,5	15,1	19,1	2,38
	53	25,4	15,4	17,6	14,5	19	2,38
$(\frac{H}{P})_m$	53,1 ± 0,5	25,2 ± 0,22	15,4 ± 0,22	18,1 ± 0,5	14,9 ± 0,3	19,4 ± 0,4	2,39 ± 0,04
Ecart type	0,69	0,5	0,31	0,63	0,39	0,5	0,5
précision	< 1 %	< 2 %	< 2 %	< 3 %	< 2 %	< 2 %	< 2 %

* $\frac{H}{P} = \frac{\text{Amplitude du pic}}{\text{Pression partielle}}$

CHAPITRE II

ETUDE PHENOMENOLOGIQUE

II - ETUDE PHENOMENOLOGIQUE

Nous allons exposer dans ce chapitre les résultats expérimentaux concernant le comportement pendant et après irradiation de l'hexogène et de l'octogène à différentes températures.

Dans tous les cas, sauf indications contraires, la température de conservation des échantillons (θ_c) est la même que celle d'irradiation (θ_i). Par ailleurs, les mesures de volumes sont rapportées à la pression atmosphérique en assimilant le mélange gazeux à un gaz parfait.

II.1 - Irradiations à température ambiante

II.1.1 - Hexogène

II.1.1.1 - Généralités

L'émission de gaz par l'hexogène irradié continue bien au delà de l'irradiation. Ce phénomène d'abord attribué par PIATANIDA et PIAZZI (4) à la diffusion des gaz occlus à travers l'échantillon est dû en réalité à une décomposition postérieure à l'irradiation. En effet, B. LINARES (28) a montré par spectroscopie infra-rouge, que la quantité d'hexogène détruite, pour une dose absorbée de 50 Mrads de rayons γ de ^{60}Co, passait de 4 % à 7,5 % durant les premiers jours qui suivent la fin de l'irradiation et que cette dégradation était également liée à l'augmentation du volume de gaz.

C. DARNEZ (29) a, par ailleurs, confirmé ce phénomène en mettant en évidence une augmentation dans le temps de l'intensité du signal de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) de l'hexogène irradié. D'autre part, la restitution progressive de l'énergie radiative absorbée, constatée par le même auteur au cours de la même étude, a également fait apparaître que le système évolue pendant un temps plus long que ne le montrent les autres méthodes analytiques.

.../...

II.1.1.2 - Gaz libres

a) - Evolution du volume

L'évolution du volume de gaz libres et des volumes des principaux constituants a été enregistré durant un mois environ (tableau II.1). La courbe caractéristique de la progression de gaz libres (figure II.1) fait apparaître une croissance linéaire assez rapide au cours des quatre premiers jours. Par la suite, l'évolution est très lente et pourrait n'être dué qu'à la diffusion des gaz piégés dans l'édifice cristallin.

L'évolution des volumes partiels (figures II.2 et II.3) suit la même loi.

Cependant si l'azote est le constituant principal de ce mélange gazeux, sa vitesse de formation durant l'effet différé est inférieure à celle des autres gaz. Le pourcentage d'azote une heure après irradiation est de l'ordre de 54 % pour se stabiliser à 42 % en fin d'évolution (tableau II.2).

Aucun oxyde supérieur de l'azote n'est observé alors que les volumes d'eau et de gaz carbonique mesurés croissent très rapidement.

Le protoxyde d'azote et l'oxyde de carbone ne sont présents qu'en proportions beaucoup plus faibles.

Ces valeurs numériques sont inférieures à celles obtenues par URIZAR (7) pour une dose de 240 Mrads, huit mois après fin d'irradiation.

Cependant, cet auteur néglige la quantité d'eau présente en phase vapeur, en admettant qu'elle se trouve entièrement condensée à l'état liquide.

Si l'on tient compte du pourcentage d'eau que nous avons mis en évidence dans les gaz, on constate que nos résultats sont en accord satisfaisant avec ceux d'URIZAR (tableau II.3)(valeurs corrigées).

HEXOGENE - VOLUME DES GAZ LIBRES

TABLEAU II.1

Δt (jours)	V_t (cm^3)	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{CO_2}	V_{CO}	V_{H_2O}
1	0,5	0,27	0,03	0,09	0,01	0,03
2	0,9	0,42	0,05	0,15	0,02	0,12
4	1,33	0,56	0,08	0,32	0,033	0,22
7	1,36	0,59	0,092	0,31	0,045	0,24
11	1,44	0,67	0,1	0,35	0,055	0,25
25	1,62	0,68	0,1	0,32	0,062	0,31
26	1,64	0,68	0,11	0,32	0,062	0,30

Dose absorbée : 50 Mrads (θ_i ambiante
θ_c ambiante

.../...

TABLEAU II.2

POURCENTAGE DES CONSTITUANTS GAZEUX AVANT ET APRES EFFET DIFFERE

Δt	N_2	N_2O	CO_2	CO	H_2O
1 h	54	6	13	2	6
7 jours	42	7	24	3	19

TABLEAU II.3

RESULTATS DE URIZAR

	N_2	N_2O	CO_2	CO	H_2O
Valeurs URIZAR	54	13,5	28	2,8	
Valeurs corrigées	45	11	23,3	2,3	20

.../...

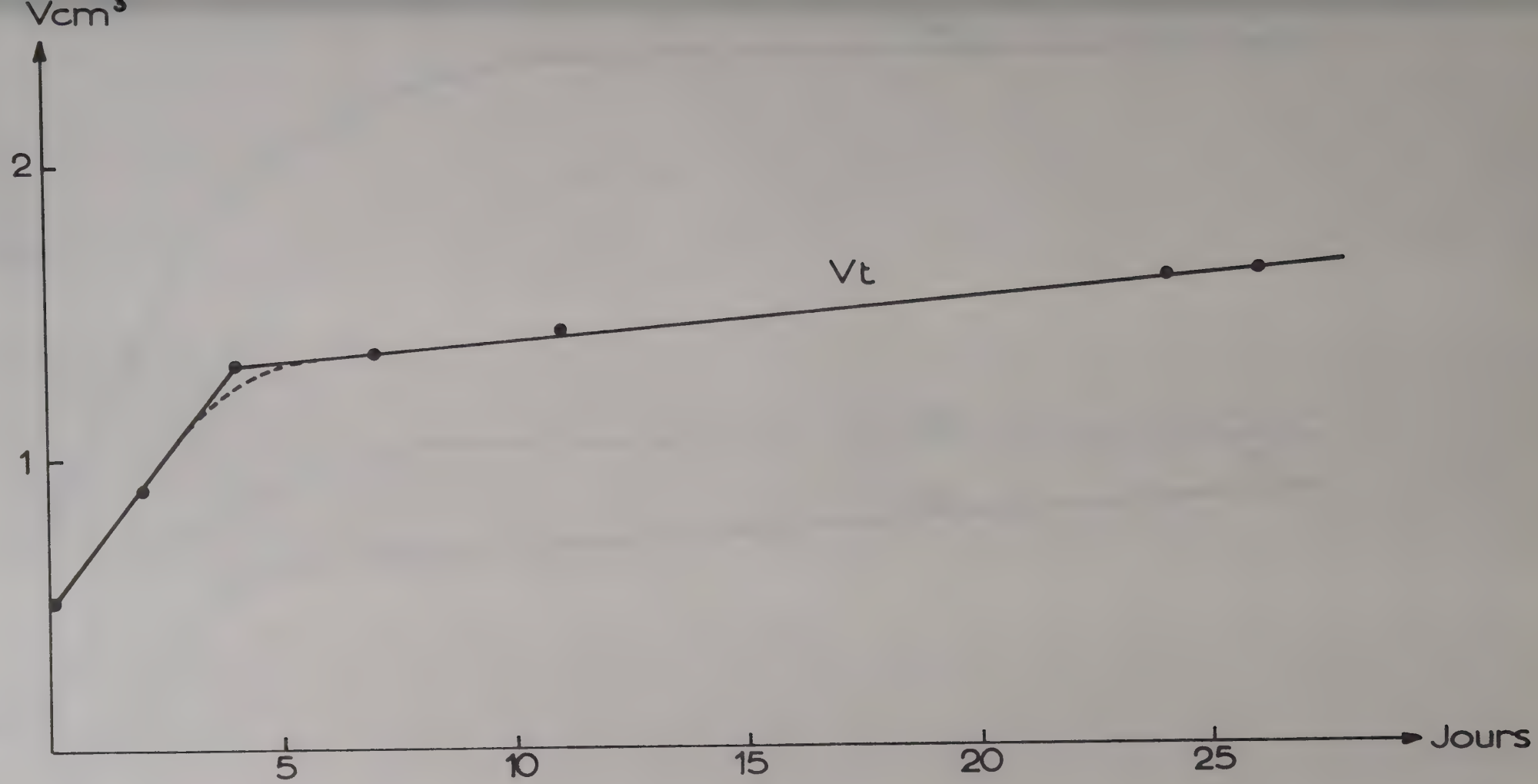


Fig. II-1

HEXOGENE

Evolution du volume de gaz libres en fonction du temps

Irradiations à température ambiante - Dose absorbée: 50 MRads

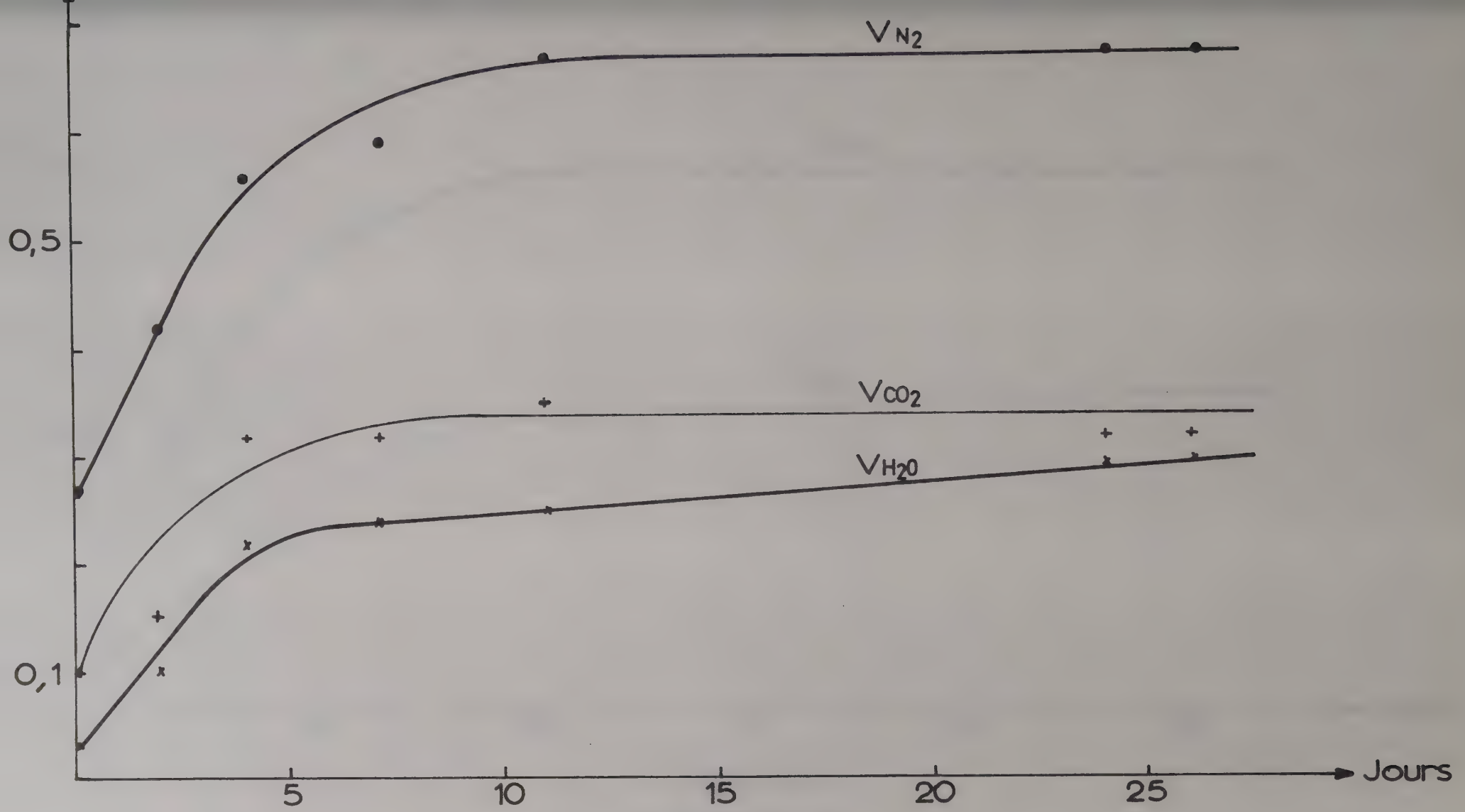


Fig. II-2

HEXOGENE

Evolution des volumes partiels de gaz libres en fonction du temps

Irradiations à température ambiante - Dose absorbée: 50 M Rads

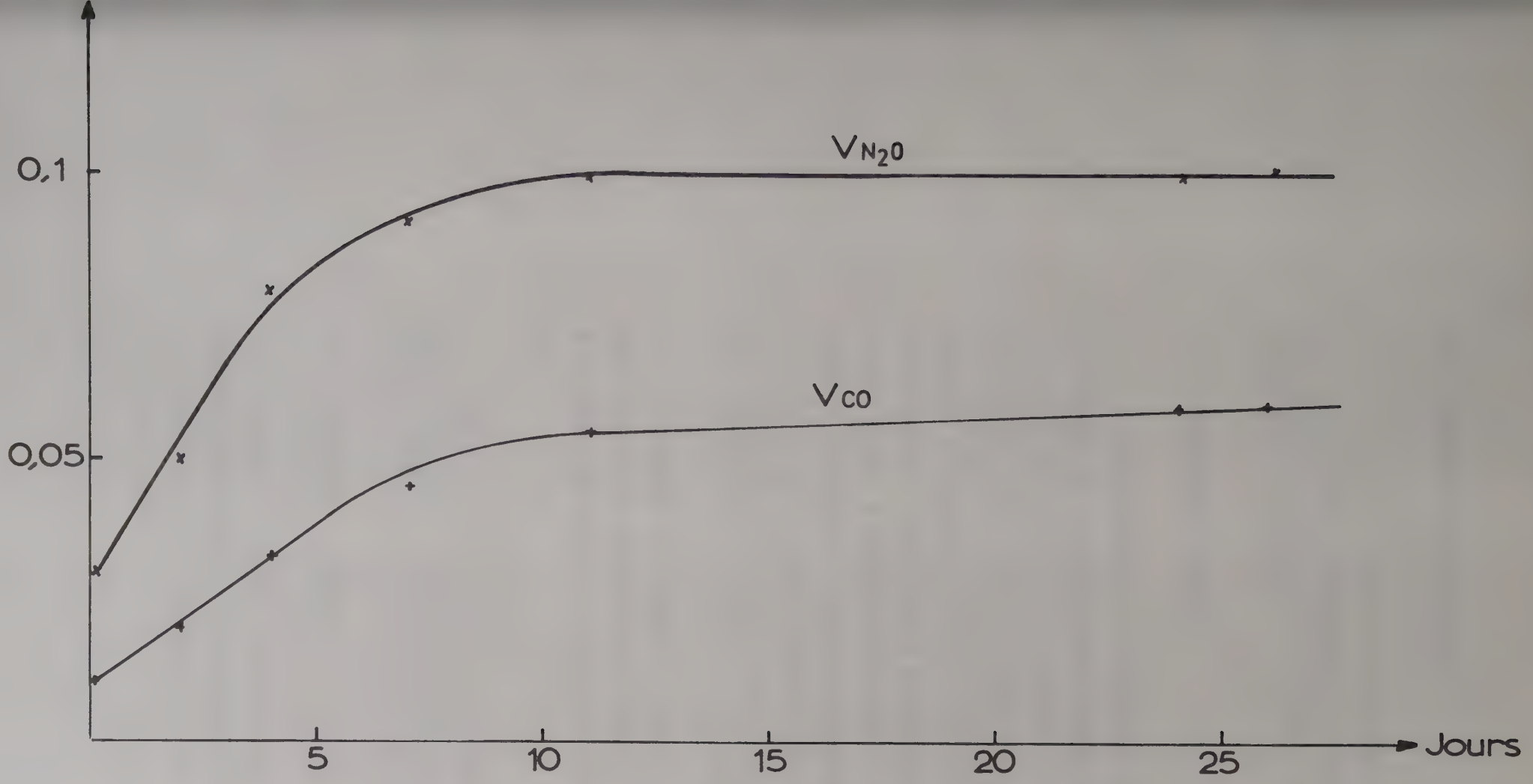


Fig. II-3

HEXOGENE

Evolution des volumes partiels de gaz libres en fonction du temps

Irradiations à température ambiante - Dose absorbée 50 MRads

b) - Rendements radiochimiques

A partir des résultats précédents, il est possible de calculer approximativement les rendements radiochimiques en gaz de radiolyse en prenant l'azote et l'oxygène comme gaz de référence.

b.1 - Référence : azote

Si l'on néglige la contribution de l'acide cyanhydrique qui ne peut être présent qu'à l'étatde traces, et compte tenu du problème particulier posé par le peroxyde d'azote (NO_2), qui sera approfondi plus loin, tout l'azote fourni par la décomposition radiolytique de l'hexogène apparaît à l'expérience sous forme d'azote moléculaire N_2, de protoxyde d'azote N_2O et éventuellement de bioxyde d'azote NO. Il est à remarquer que dans une analyse portant uniquement sur les gaz libres, ce dernier élément n'est pas décelé, ce qui conduit à calculer un rendement radiochimique global par défaut en ne prenant en considération que les rendements radiochimique de formation de N_2 et N_2O.

Le tableau II.4 résume l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons également fait figurer le pourcentage d'hexogène détruit, tel qu'on peut le déduire de ces mesures.

Durant l'effet différé l'on remarque que le rendement radiochimique global évolue de 1 à 2,2 alors que la quantité d'hexogène détruit croît de 1,13 % à 2,5 %.

b.2 - Référence : oxygène

L'examen, en fin de radiolyse, des valeurs des rendements radiochimiques de formation des divers composés gazeux oxygénés met en évidence la faible contribution de ces constituants.

.../...

Le rendement radiochimique global à cet instant est de l'ordre de 0,33 et se stabilise aux environs de 1,7 en fin d'effet différé.

La quantité correspondante d'hexogène détruit croît de 0,36 % à 1,9 % (tableau II.5).

TABLEAU II.4

HEXOGENE

Evolution de $G_{gaz\ libres}$ par rapport à l'azote

Δt_{jours}	1	2	4	7	11	24	26
G_{N_2}	0,9	1,22	1,6	1,7	1,93	1,93	1,95
G_{N_2O}	0,09	0,15	0,23	0,26	0,29	0,29	0,3
ΣG_{N_2}	0,99	1,37	1,83	1,96	2,22	2,24	2,25
% hexogène décomposé	1,13	1,57	2,1	2,2	2,52	2,54	2,57

Dose absorbée 50 Mrads - θ_i ambiante
θ_c ambiante

TABLEAU II.5

HEXOGENE

Evolution de $G_{gaz\ libres}$ par rapport à l'oxygène

Δt_{jours}	1	2	4	7	11	24	26
G_{CO_2}	0,21	0,5	1	1	1,1	1	1
G_{CO}	0,016	0,032	0,05	0,074	0,09	0,1	0,1
G_{H_2O}	0,05	0,16	0,36	0,4	0,41	0,4	0,4
G_{N_2O}	0,05	0,09	0,13	0,15	0,165	0,165	0,18
ΣG_{O_2}	0,33	0,78	1,54	1,62	1,77	1,67	1,68
% hexogène décomposé	0,36	0,86	1,69	1,78	1,95	1,84	1,85

II.1.1.3 - Volume total de gaz

Rappelons que le volume total de gaz est obtenu par dégradation thermique des produits de radiolyse (cf. I.4.2).

a) - Evolution du volume total

La cinétique d'évolution du volume total de gaz a été suivie pendant huit jours (tableau II.6). Outre les corps déjà présents dans les gaz libres, on a pu mettre en évidence une faible quantité de bioxyde d'azote. L'azote moléculaire reste toujours le constituant majoritaire.

L'aldéhyde formique a été analysé en fin d'effet différé et représente 3 % du volume total.

Ce mélange gazeux incolore, ainsi que les volumes des divers constituants évoluent durant les quatre premiers jours pour atteindre un palier dont la valeur est fonction de la dose (figure II.4).

b) - Rendements radiochimiques

b.1 - Référence : azote

De même que dans le cas des gaz libres, on ne tient compte que de l'azote provenant de N_2 et N_2O.

La valeur de G (- hexogène) ainsi déduite, varie au cours de l'effet retardé de 3,2 à 5,3 (tableau II.7), la quantité d'hexogène détruit variant de 3,6 % à 6,1 %

b.2 - Référence : Oxygène

Les rendements radiochimiques des différents gaz oxygénés sont rassemblés dans le tableau II.8. L'on peut constater en fonction des valeurs établies dix heures après la fin de l'irradiation, que le rapport des G partiels mesurés à cet instant et à la fin du post-effet est voisin de 2.

.../...

Le G (- hexogène) passe au cours de ce phénomène de 1,9 à 4,1.

HEXOGENE - VOLUME TOTAL DES GAZ

TABLEAU II.6

Δt (jours)	V_t (cm^3)	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{NO}	V_{CO}	V_{CO_2}	V_{H_2O}
10 h	2,5	0,9	0,2	-	0,05	0,4	0,05
1 j	3	1,1	0,3	0,02	0,07	0,6	0,4
2 j	3,3	1,15	0,35	0,02	0,13	0,7	0,45
3 j	3,38	1,37	0,4	-	0,11	0,8	0,4
4 j	3,46	1,43	0,45	0,03	0,1	0,91	0,5
6 j	3,5	1,43	0,45	0,06	0,1	0,98	0,5
8 j	3,5	1,4	0,45	0,05	0,09	0,9	0,48

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i ambiante
θ_c ambiante

TABLEAU II.7

EVOLUTION DES G_{TOTAUX} PAR RAPPORT A L'AZOTE

Δt jours	10 h	1	2	3	4	6	8
G_{N_2}	2,6	3,2	3,3	3,9	4,1	4,1	4
G_{N_2O}	0,6	0,9	1,03	1,14	1,3	1,3	1,3
ΣG_{N_2}	3,2	4,1	4,33	5,00	5,4	5,4	5,3
% hexogène décomposé	3,64	3,63	4,98	5,81	6,15	6,15	6,1

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i ambiante
θ_c ambiante

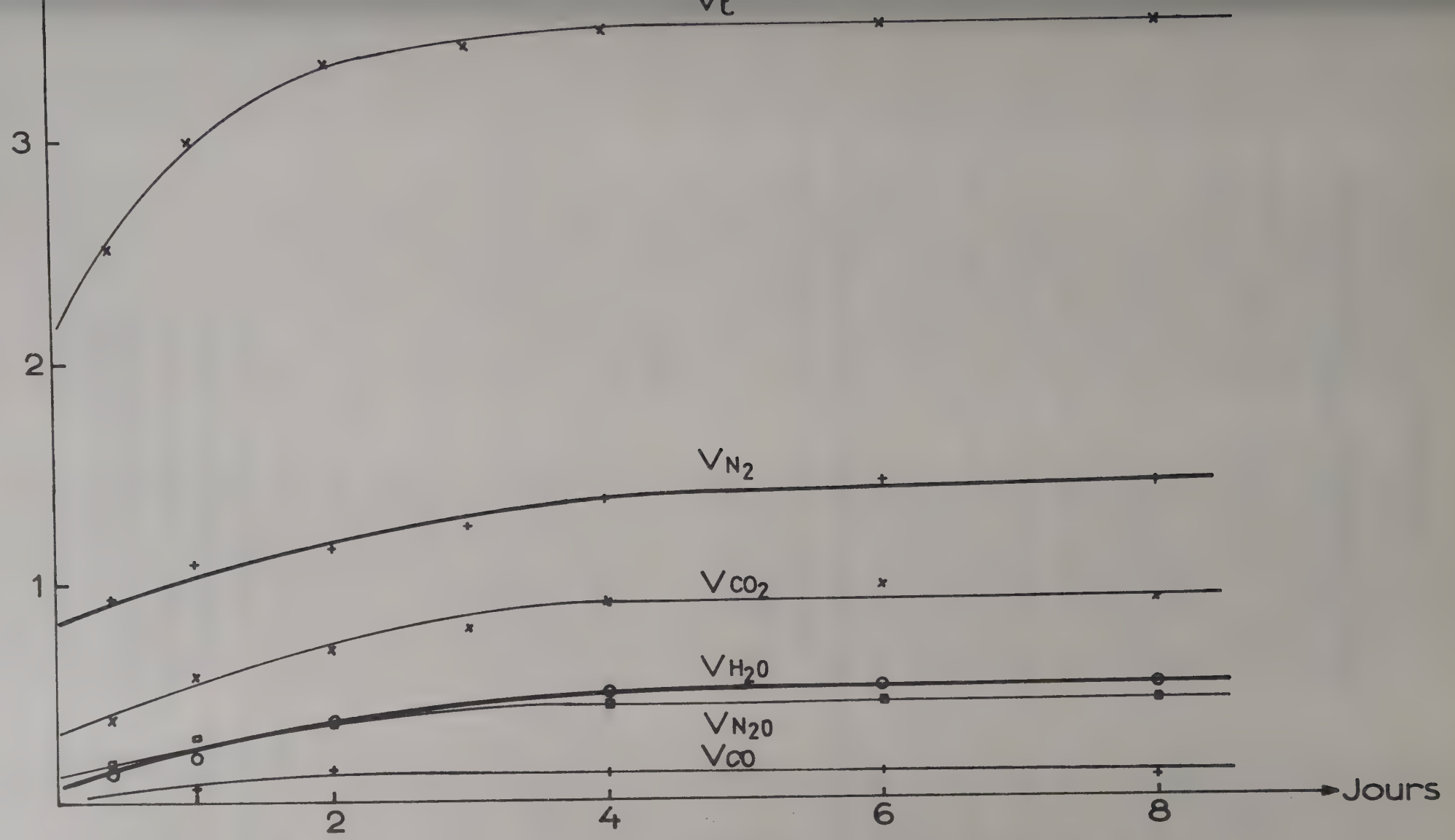


Fig. II-4 HEXOGENE

Evolution du volume total et des volumes partiels en fonction du temps
Irradiations à température ambiante - Dose absorbée 50 MRads

TABLEAU II.8

EVOLUTION DES G_{TOTAUX} PAR RAPPORT A L'OXYGENE

Δt_{jours}	10 h	1	2	3	4	6	8
G_{CO_2}	1,13	1,7	2	2,28	2,62	2,62	2,3
G_{CO}	0,07	0,1	0,17	0,155	0,155	0,155	0,155
G_{H_2O}	0,42	0,56	0,64	0,56	0,7	0,7	0,7
G_{N_2O}	0,28	0,42	0,5	0,56	0,64	0,64	0,64
ΣG_{O_2}	1,9	2,8	3,31	3,6	4,12	4,12	4,12
% hexogène décomposé	2,1	3,1	3,7	4	4,61	4,61	4,3

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i ambiante
θ_c ambiante

II.1.2 - Octogène

Le comportement de l'octogène après irradiation est étudié suivant les mêmes conditions. L'absence d'effet retardé, confirmée par DARNEZ (30) au moyen de la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.), conduit à ramener le temps d'observation à une durée de cinq jours.

II.1.2.1 - Gaz libres

a) - Evolution du volume

Le tableau II.9 résume les mesures de volumes effectuées au cours de nos essais. Le bioxyde d'azote est détecté en très faible quantité. Par ailleurs, aucune évolution du volume total des gaz libres et des volumes partiels après irradiation n'est enregistrée, ce qui traduit l'absence d'effet différé.

.../...

b) - Rendements radiochimiques

Les valeurs des rendements radiochimiques exprimés à partir de l'azote et de l'oxygène, ainsi que les quantités correspondantes d'octogène décomposées figurent dans le tableau II.10.

TABLEAU II.9

OCTOGENE - VOLUME DES GAZ LIBRES

Δt	V_t	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{NO}	V_{CO}	V_{CO_2}	V_{H_2O}
24 h	0,25	0,11	0,02	0,0012	0,005	0,06	0,03
27 h	0,28	0,13	0,021	-	0,006	0,059	0,05
48 h	0,25	0,12	0,021	0,0012	0,006	0,06	0,04
5 j	0,34	0,14	0,025	-	0,007	0,07	0,04

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i ambiante

θ_c ambiante

TABLEAU II.10

OCTOGENE

$G_{\text{gaz libres}}$ par rapport à l'azote et à l'oxygène

Référence azote				
G_{N_2}	G_{N_2O}	G_{NO}	ΣG_{N_2}	% octogène détruit
0,28	0,04	0,005	0,325	0,5

Référence oxygène						
G_{N_2O}	G_{NO}	G_{CO}	G_{CO_2}	G_{H_2O}	ΣG_{O_2}	% octogène détruit
0,02	0,001	0,006	0,13	0,041	0,195	0,30

II.1.2.2 - Volume total des gaz

a) - Evolution du volume

Parallèlement à l'étude des gaz libres, des expériences relatives à la détermination du volume total de gaz ont été réalisées. La mesure de ce volume a été effectuée suivant le processus précédemment décrit (cf. paragraphe I.4.3).

Les résultats analytiques obtenus sont présentés tableau II.11. On peut constater (figure II.7) que le volume total de gaz ne varie pas dans le temps, ce qui confirme bien l'absence d'effet différé.

L'aldéhyde formique a également été analysé et représente 5 % du volume total.

b) - Rendements radiochimiques

Les valeurs des rendements radiochimiques sont exprimées dans le tableau II.12. On constate une excellente concordance entre ΣG_{N_2} et ΣG_{O_2}. Nous reviendrons plus loin sur cette observation.

TABLEAU II.11

OCTOGENE - VOLUME TOTAL DES GAZ

*Δt	**V_t	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{NO}	V_{CO}	V_{CO_2}	V_{H_2O}
3 h	1,75	-	-	-	-	-	-
5 h	1,8	0,44	0,39	0,07	0,12	0,41	0,28
24 h	1,76	-	-	-	-	-	-
26 h	1,74	0,45	0,39	0,07	0,11	0,44	0,24
28 h	1,7	0,41	0,33	0,05	0,08	0,37	0,21
2 j	1,65	0,44	0,35	0,05	0,1	0,39	0,12
6 j	1,7	0,46	0,35	0,05	0,11	0,40	0,21
7 j	1,72	-	-	-	-	-	-
8 j	1,89	0,46	0,38	0,07	0,1	0,38	0,24
9 j	1,82	0,40	0,37	0,07	0,1	0,37	0,24

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i ambiante

θ_c ambiante

.../...

*Δt temps après fin de l'irradiation

**Volumes exprimés en cm^3

TABLEAU II.12

OCTOGENE

$G_{\text{volume total}}$ par rapport à l'azote et à l'oxygène

Référence azote				
G_{N_2}	G_{N_2O}	G_{NO}	ΣG_{N_2}	% octogène détruit
1	0,8	0,8	1,9	2,8

Référence oxygène							
G_{N_2O}	G_{NO}	G_{CO}	G_{CO_2}	G_{H_2O}	G_{HCHO}	ΣG_{O_2}	% octogène détruit
0,384	0,075	0,077	0,96	0,24	0,1	1,9	2,88

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i ambiante

θ_c ambiante

II.1.3 - Discussion

L'étude à température ambiante de la radiolyse de l'hexogène, montre que l'interprétation du rendement radiochimique de radiolyse est rendue plus délicate par la présence de l'effet retardé (31).

Si l'on suppose que durant l'irradiation, le phénomène secondaire présente une faible contribution, la mesure de la quantité d'hexogène détruit en fin d'irradiation, permet de déterminer un rendement radiochimique relatif au phénomène de radiolyse.

Par contre, si l'on admet avec CHARLESBY (32) que le rendement radiochimique mesure le rapport entre la quantité de produit formé et la quantité d'énergie radiative déposée dans la substance, l'effet retardé doit être intégré dans la valeur mesurée.

Le faible rendement radiochimique, calculé à partir des composés oxygénés $\left[G_{O_2} \text{ (- hexogène)} = 1,7 \right]$ pourrait être dû à la présence de polyoxyméthylène dans la phase solide formée au cours de la radiolyse (33).

.../...

Cette hypothèse est du reste en accord avec celle déjà formulée par URIZAR (7) et STALS (34). En tout état de cause, ceci montre que la valeur de G_{O_2} (-hexogène) ne peut constituer une référence valable pour le calcul du rendement radiochimique en gaz libres. Par ailleurs, la formation durant l'effet différé de bioxyde de carbone et d'eau montre que ce phénomène pourrait s'accompagner d'une dégradation oxydante d'hydrocarbures.

En revanche, le rendement radiochimique G_{N_2} (-hexogène) = 2,3 déterminé à partir de l'azote, est en bon accord avec la valeur 2,9 ± 1,2 annoncée par URIZAR (7).

La valeur G_{N_2} (- hexogène) = 5,3 , mesurée à partir du volume total de gaz émis et en prenant l'azote comme référence, est très légèrement inférieur à la valeur mesurée par spectrophotométrie infra-rouge par LINARES (28) (6 < G < 8). Compte tenu des hypothèses formulées sur les produits azotés, ces résultats doivent être considérés comme en bon accord. Cependant cette valeur est également comparable à celle admise G = 4,1 (7) pour laquelle le bilan azote des gaz était moins complet que celui présenté ici.

Le rendement radiochimique déduit à partir des composés oxygénés G_{O_2} (- hexogène) = 4,1, quoiqu'en parfait accord avec la valeur ci-dessus, témoigne d'un défaut d'oxygène qui pourrait s'expliquer par la formation de polyoxyméthylène à point de décomposition supérieur à la température de dégradation thermique de l'hexogène. En effet, cette nitramine irradiée, présente, après extraction du volume total des gaz de radiolyse par chauffage à 150°C (cf paragraphe I.4.2.2) un thermogramme exempt de zone d'absorption ou de restitution d'énergie avant le début de la dégradation thermique qui s'opère dès 170°C.

Il n'y a donc entre 150°C et 170°C aucune décomposition pouvant provenir de corps solides formés au cours de la radiolyse de l'hexogène.

Cette décomposition à la chaleur a également été observée par STALS (2) au cours de l'étude, à haute température, des spectres de masse de l'hexogène. Pour des températures supérieures ou égales à 170°C, cet auteur enregistre en effet, la présence d'ions fragments dus à la décomposition thermique.

.../...

En ce qui concerne l'octogène, les valeurs des rendements radiochimiques de formation des gaz libres ($G_{N_2} \simeq 0,32$ et $G_{O_2} \simeq 0,2$) respectivement calculées à partir de l'azote et de l'oxygène confirmeraient l'hypothèse de la formation de polyoxyméthylène par dégradation des nitramines hétérocycliques.

La corrélation des G (- octogène) de radiolyse calculés à partir des mesures de volume gazeux total en prenant l'azote ou l'oxygène comme gaz de référence, laisse envisager que la quasi totalité des produits solides, azotés et oxygénés, de radiolyse sont dégradés et que le rendement radiochimique estimé est très proche du rendement radiochimique global.

Dans le cas du volume total de gaz, la concordance des bilans matières sur l'octogène et le défaut enregistré sur le G_{O_2} (- hexogène) pourraient laisser supposer que les polyoxyméthylènes éventuellement formés lors de la dégradation radiolytique, sont de même nature et par suite qu'il y a formation de polymères oxygénés dont les points de dégradation thermique seraient voisins de 180°C.

En effet, compte tenu de la température de fusion des polyoxyméthylènes (175°C à 180°C) (35) et de l'instabilité de ces produits à haute température (36), l'on peut supposer qu'en fonction des conditions opératoires adoptées (cf. paragraphe I.4.2), une dégradation thermique de ces constituants intervient dès la température de fusion, ce qui explique la concordance des G_{N_2} (- octogène) et G_{O_2} (- octogène).

Par ailleurs, il est constaté au cours de l'étude par spectrophotométrie infra-rouge des produits solides issus de la radiolyse de ces deux nitramines par rayonnement U.V., la formation de polyalkanes $(- CH_2 -)_n$.

Des expériences complémentaires en utilisant les techniques de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) et spectrométrie de masse montrent que n est peu différent de 24 pour les groupements CH_3 (37).

Les faibles rendements radiochimiques, G_C (- octogène) = 1,4 et G_{H_2} (- octogène) = 0,73, calculés en prenant le carbone et l'hydrogène comme référence pourraient éventuellement justifier la présence de polyoléfines.

.../...

Enfin le rapport des rendements radiochimiques de ces deux nitramines, déduis des bilans matières établis à partir de l'azote, revèle que l'octogène est trois fois plus radiorésistant que l'hexogène.

$$\frac{G_{N_2}\ (-\text{ hexogène})}{G_{N_2}\ (-\text{ octogène})} = \frac{5,4}{1,9} = 2,85 \simeq 3$$

Nous reviendrons sur l'ensemble de ces résultats lors du prochain chapitre.

II.2 - Irradiations à basses températures

II.2.1 - Généralités

Des irradiations à des températures de 0°C, - 15°C et - 30°C sont réalisées à une dose de 50 Mrads. Les échantillons étaient toujours conservés à la température d'irradiation.

Nous avons étudié l'influence du paramètre "température d'irradiation" sur les volumes de gaz libres, ainsi que sur la quantité globale de gaz issus de la dégradation radiolytique.

Lors de l'analyse des gaz libres résultant de la radiolyse de l'hexogène et de l'octogène aux températures de - 15°C et - 30°C, les mesures effectuées s'avèrent très dispersées. Nous avons attribué ceci à un phénomène de désorption sélectif. En effet, au cours de l'entraînement des gaz dans le chromatographe par le gaz vecteur hélium, lui-même à température ambiante, on enregistre un accroissement considérable du taux de gaz légers, en particulier l'azote et l'oxyde de carbone. Assurés de ce qu'à 0°C l'hexogène ne présentait pas d'effet retardé (cf. II.2.2.1), nous avons choisi de conserver à cette température, en vue de l'étude des gaz libres, tous les échantillons irradiés à des températures égales ou inférieures.

II.2.2 - Hexogène

II.2.2.1 - Gaz libres

a) - Températures d'irradiation 0°C

La cinétique d'évolution des gaz a été suivie durant les cinq premiers jours suivant l'irradiation.

Les résultats enregistrés au cours de cette expérience (tableau II.13) montrent qu'il n'y a aucune variation du volume de gaz libres ni de sa composition, au cours du temps, ce qui dénote à cette température l'absence de phénomène secondaire.

.../...

b) - Températures d'irradiation : - 15°C, - 30°C

Les résultats obtenus à ces températures s'avèrent identiques à ceux enregistrés au cours des irradiations à 0°C.

c) - Rendements radiochimiques

Les valeurs des rendements radiochimiques calculées à partir de l'azote et de l'oxygène, ainsi que la quantité d'hexogène détruit sont résumées dans le tableau II.14.

TABLEAU II.13

HEXOGENE - VOLUME DES GAZ LIBRES

Δt_{jours}	V_t (cm^3)	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{CO_2}	V_{CO}	V_{H_2O}
1	0,42	0,20	0,035	0,11	0,01	0,03
2	0,37	0,18	0,03	0,08	0,01	0,03
3	0,43	0,17	0,03	0,11	0,012	0,03
4	0,39	0,15	0,03	0,1	0,012	0,045
5	0,38	0,14	0,026	0,09	0,02	0,04

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i = 0°C

θ_c = 0°C

TABLEAU II.14

HEXOGENE

$G_{gaz\ libres}$ PAR RAPPORT A L'AZOTE ET A L'OXYGENE

Référence azote			
G_{N_2}	G_{N_2O}	ΣG_{N_2}	% hexogène détruit
0,42	0,1	0,52	0,59

Référence oxygène					
G_{N_2O}	G_{CO_2}	G_{CO}	G_{H_2O}	ΣG_{O_2}	% héxogène détruit
0,043	0,28	0,018	0,057	0,4	0,46

II.2.2.2 - Volume total

a) - Température d'irradiation 0°C

Les mesures du volume total des gaz et des différents constituants sont également effectuées au cours des premiers jours après irradiation (tableau II.15).

La quantité de bioxyde d'azote NO, n'est plus perceptible alors qu'aucun accroissement des volumes n'est enregistré dans le temps, ce qui confirme l'absence d'effet retardé, précédemment observé dans le cas des gaz libres.

b) - Températures d'irradiation : -15°C - 30°C

Les valeurs enregistrées après irradiation à ces températures sont comparables à celles obtenues au cours de l'expérience précédente.

c) - Rendements radiochimiques

Les rendements radiochimiques (tableau II.16) sont calculés en prenant l'azote et l'oxygène comme référence. La quantité d'hexogène détruit est également mentionnée.

TABLEAU II.15

HEXOGENE - VOLUME TOTAL DES GAZ

Δt_{jours}	V_t (cm^3)	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{CO_2}	V_{CO}	V_{H_2O}
1	2,34	0,85	0,28	0,61	0,11	0,42
2	2,33	0,85	0,31	0,63	0,1	0,44
5	2,2	0,76	0,28	0,54	0,09	0,41
6	2,1	0,74	0,25	0,56	0,1	0,37
7	2,3	0,79	0,26	0,55	0,08	0,42
9	2,2	0,79	0,25	0,63	0,11	0,45

Dose d'irradiation : 50 Mrads - θ_i = 0°C

θ_c = 0°C

.../...

TABLEAU 11.16

HEXOGENE

$G_{volume\ total}$ PAR RAPPORT A L'AZOTE ET A L'OXYGENE

Référence azote			
G_{N_2}	G_{N_2O}	ΣG_{N_2}	% hexogène détruit
2,34	0,78	3,12	3,6

Référence oxygène					
G_{N_2O}	G_{CO_2}	G_{CO}	G_{H_2O}	ΣG_{O_2}	% hexogène détruit
0,39	1,7	0,14	0,6	2,83	3,2

II.2.3 - Octogène

Au cours des irradiations réalisées à 0°C, - 15°C et - 30°C, les résultats obtenus, tant pour les gaz libres que pour la quantité totale de gaz, sont analogues à ceux enregistrés lors des essais réalisés à température ambiante (se référer tableau II.9 pour les volumes et tableau II.12 pour les rendements radiochimiques).

II.2.4 - Discussion

Dans le cas de l'hexogène les résultats précédents démontrent l'absence d'effet secondaire à basse température.

La comparaison des résultats ainsi obtenus et particulièrement les rendements radiochimiques, avec ceux déduits d'expériences à température ambiante tout de suite en fin d'irradiation permettent de conclure que l'effet intrinsèque des rayonnements est identique.

- gaz libres $G_{N_2}^{0°C} = 0,52$ $G_{N_2}^{25°C} = 0,9$

- volume total $G_{N_2}^{0°C} = 3,12$ $G_{N_2}^{25°C} = 3,17$

.../...

La similitude de ces résultats permet de supposer que durant l'irradiation à température ambiante l'effet secondaire dû à des réactions purement chimiques est négligeable.

Il est par conséquent aisé de supposer qu'entre les températures de 0°C et 25°C, il existe une température critique à partir de laquelle il y a initiation de cet effet secondaire.

La détermination expérimentale de cette température fait l'objet du prochain paragraphe.

Quant à l'octogène, quelle que soit la température d'irradiation, aucune variation n'est enregistrée et l'on obtient dans tous les cas :

- gaz libres $G^{N_2}_{-\text{ octogène}} = 0,33$

- volume total $G^{N_2}_{-\text{ octogène}} = 1,9$

II.3 - Hexogène - Initiation de l'effet retardé

Les irradiations à basse température démontrant l'absence d'effet retardé, nous avons essayé de mettre en évidence la température à partir de laquelle de nouvelles réactions chimiques amenant la libération de gaz pouvaient être observées.

Pour ceci, nous avons dans un premier temps, irradié des échantillons à 0°C et les avons ensuite analysés après les avoir respectivement maintenus durant 24 heures à des températures voisines de 5°C, 8°C, 10°C et 15°C.

Sur ces échantillons nous avons ensuite effectué des mesures de volume des gaz libres et de volume total de gaz.

II.3.1 - Gaz libres

La figure II.5 traduit l'évolution des volumes de gaz libres et des principaux consituants en fonction de la température de conservation des échantillons.

L'examen de ces courbes permet de constater que pour des températures inférieures à 6°C aucune modification ne se produit, alors qu'entre 6°C et 7°C aurait lieu l'initiation de l'effet retardé, l'accroissement des volumes étant alors une fonction linéaire de la température.

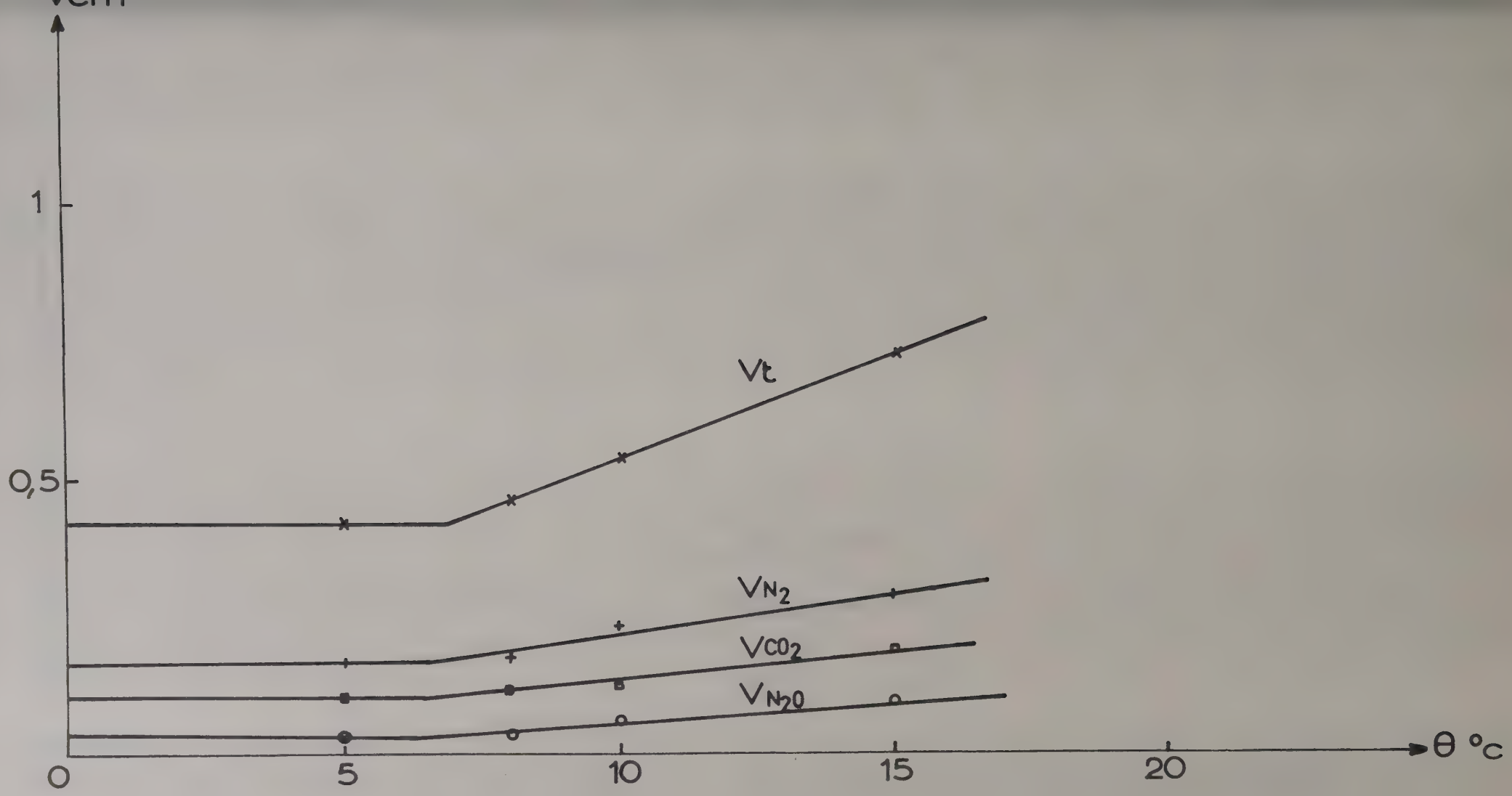
La composition du mélange reste sensiblement la même quelle que soit la température de conservation des échantillons (tableau II.17).

II.3.2 - Volume total

Des observations similaires peuvent être déduites des courbes représentées figure II.6.

On ne constate aucune évolution des volumes pour des températures inférieures à 6°C.

.../...



Fig·II-5

HEXOGENE

Evolution des volumes de gaz libres en fonction de la température de conservation des échantillons - Dose absorbée 50 MRads

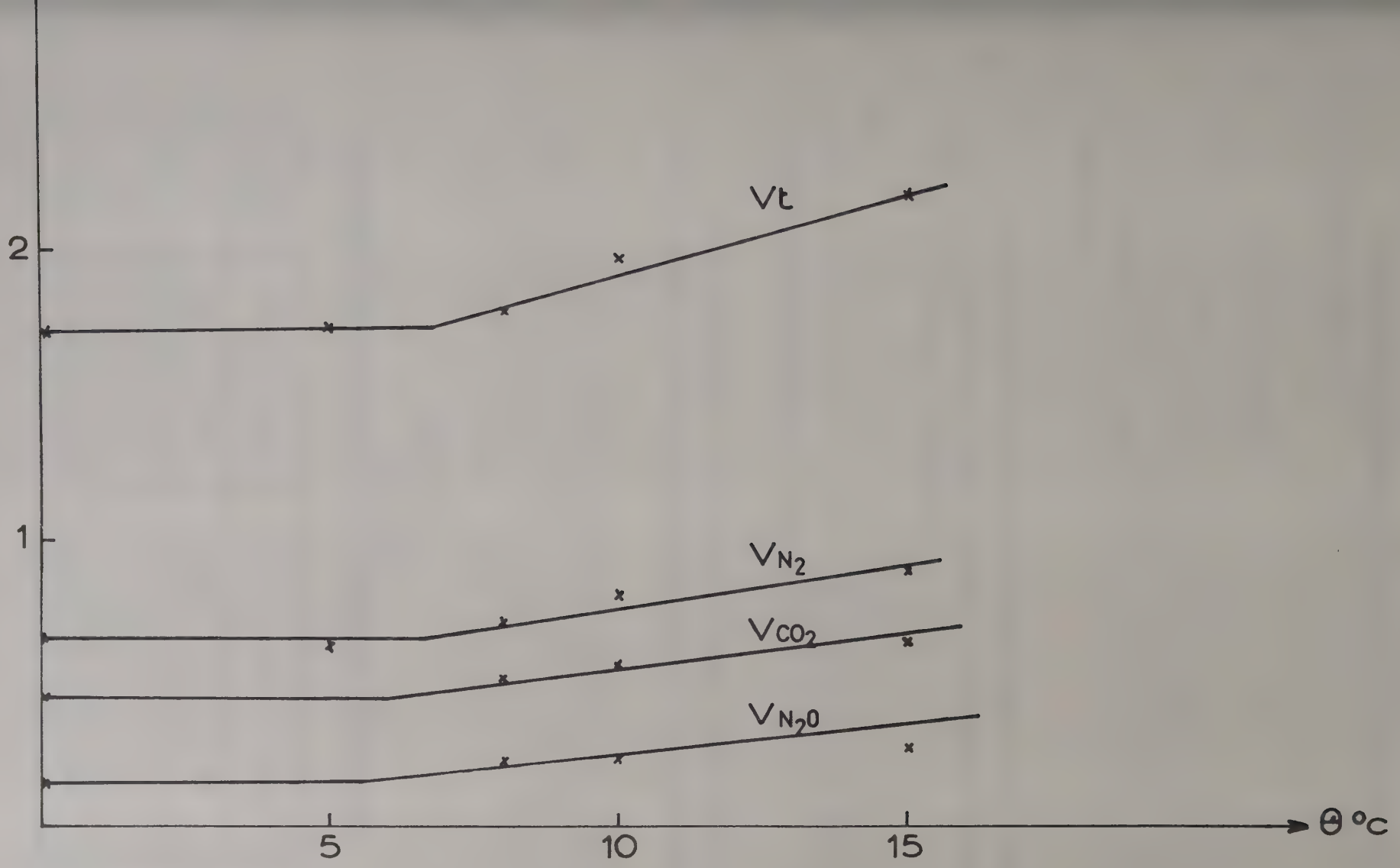


Fig. II-6

HEXOGENE

Evolution du volume total des gaz en fonction de la température de conservation des échantillons - Dose absorbée 50 MRads

En revanche, il y a initiation de l'effet retardé entre 6°C et 7°C, puis augmentation linéaire des volumes en fonction de la température.

La composition du mélange ne varie pas quelle que soit la température (tableau II.18).

II.3.3 - Discussion

Ces expériences montrent que l'effet retardé prend naissance dans une zone de température comprise entre 6°C et 7°C. Ceci est à rapprocher de la disparition de radicaux NO_2 aux alentours de 5°C observée par DARNEZ (19).

Le fait que la composition du mélange gazeux soit constante quelle que soit la température, laisse supposer l'existence d'un état d'équilibre entre les différents constituants.

Remarquons que la zone de température d'initiation de l'effet retardé est compatible avec la première zone de restitution d'énergie sur le thermogramme correspondant (figure I.11).

Nous avons tenté d'effectuer une étude cinétique sur des échantillons d'octogène irradiés à la température de 0°C et conservés à 110°C.

Nos mesures portent sur le volume total des gaz (tableau II.19). A cette température, les résultats obtenus sont similaires à ceux observés lors des essais réalisés dans des conditions expérimentales différentes, ce qui confirme l'absence d'effet retardé.

TABLEAU II.17

GAZ LIBRES

POURCENTAGE DES PRINCIPAUX GAZ A DIFFERENTES TEMPERATURES

Températures	0°C	5°C	8°C	10°C	15°C
N_2	38	40	41,3	43	40
CO_2	23,8	23,8	26	24,5	24
N_2O	7,1	7,1	8,6	9	10

.../...

TABLEAU II.18

VOLUME TOTAL

POURCENTAGE DES PRINCIPAUX GAZ A DIFFERENTES TEMPERATURES

Températures	0°C	5°C	8°C	10°C	15°C
N_2	38	38	40	41	41
CO_2	27	27	29	28	29
N_2O	9,3	9,2	12,2	12	12,7

TABLEAU II.19

OCTOGENE

VOLUME TOTAL DES GAZ

Δt_{jours}	1	2	3	7	7	8
P_{mm}	116	123	121	129	124	129
V_t	1,83	1,9	1,9	2	1,9	2

II.4 - Effet de la dose d'irradiation

Devant la difficulté inhérente à la mesure précise des volumes de gaz dégagés pour de faibles irradiations, l'étude de l'influence du débit de dose ne tient compte que de la quantité globale de gaz émis lors d'irradiations à 10, 20, 30, 40 et 50 Mrads, réalisées à température ambiante.

L'hexogène présentant un effet retardé (cf. paragraphe II.1.1), les mesures sont effectuées huit jours après la fin de l'irradiation.

Les résultats analytiques (tableaux II.20 et II.21 pour l'hexogène et tableaux II.22 et II.23 pour l'octogène) montrent que la composition des gaz ne varie pas avec la dose délivrée.

On peut également observer sur les figures II.7 à II.10, représentatives de l'évolution du volume total et des volumes partiels, qu'il y a linéarité des quantités de gaz dégagées en fonction de la dose d'irradiation dans l'intervalle considéré.

TABLEAU II.20

HEXOGENE

Volume total et volumes partiels en fonction de la dose

Dose (Mrads)	V_t (cm^3)	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{CO_2}	V_{H_2O}
10	0,72	0,3	0,1	0,18	0,11
20	1,3	0,6	0,18	0,35	0,2
30	2	0,85	0,24	0,51	0,29
40	2,8	1,1	0,38	0,7	0,39
50	3,4	1,4	0,44	0,9	0,5

.../...

TABLEAU II.21

HEXOGENE

POURCENTAGE DES PRINCIPAUX GAZ EN FONCTION DE LA DOSE

Dose (Mrads)	N_2	N_2O	CO_2	H_2O
10	42	13,5	25	15,5
20	45	14	27	15
30	42	12	25,5	14,5
40	40	13,5	24	14
50	41	13	26	15

TABLEAU II.22

OCTOGENE

VOLUME TOTAL ET VOLUMES PARTIELS EN FONCTION DE LA DOSE

Dose (Mrads	V_t (cm^3)	V_{N_2}	V_{N_2O}	V_{CO_2}	V_{H_2O}
10	0,38	0,1	0,08	0,07	0,03
20	0,7	0,2	0,15	0,13	0,07
30	1,05	0,28	0,25	0,2	0,12
40	1,42	0,38	0,32	0,28	0,15
50	1,8	0,47	0,4	0,36	0,22

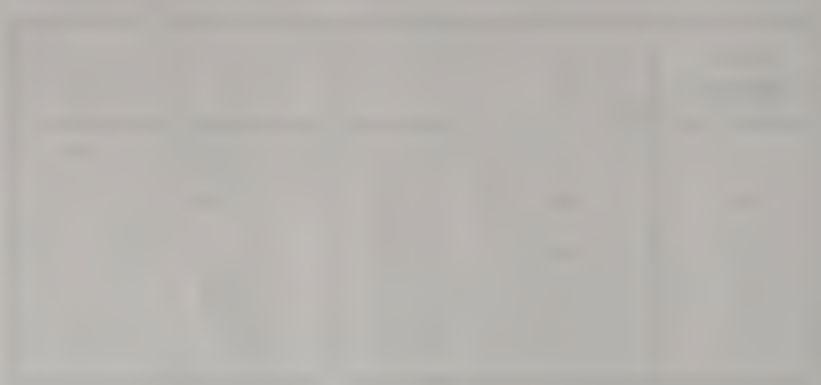
TABLEAU II.23

OCTOGENE

POURCENTAGE DES PRINCIPAUX GAZ EN FONCTION DE LA DOSE

Dose (Mrads)	N_2	N_2O	CO_2	H_2O
10	27	21	18,4	7,9
20	28	21,4	18,6	10
30	26,7	23,8	19	11,4
40	26,8	22,5	19,7	10,5
50	26,1	22,2	20	12,2

.../...



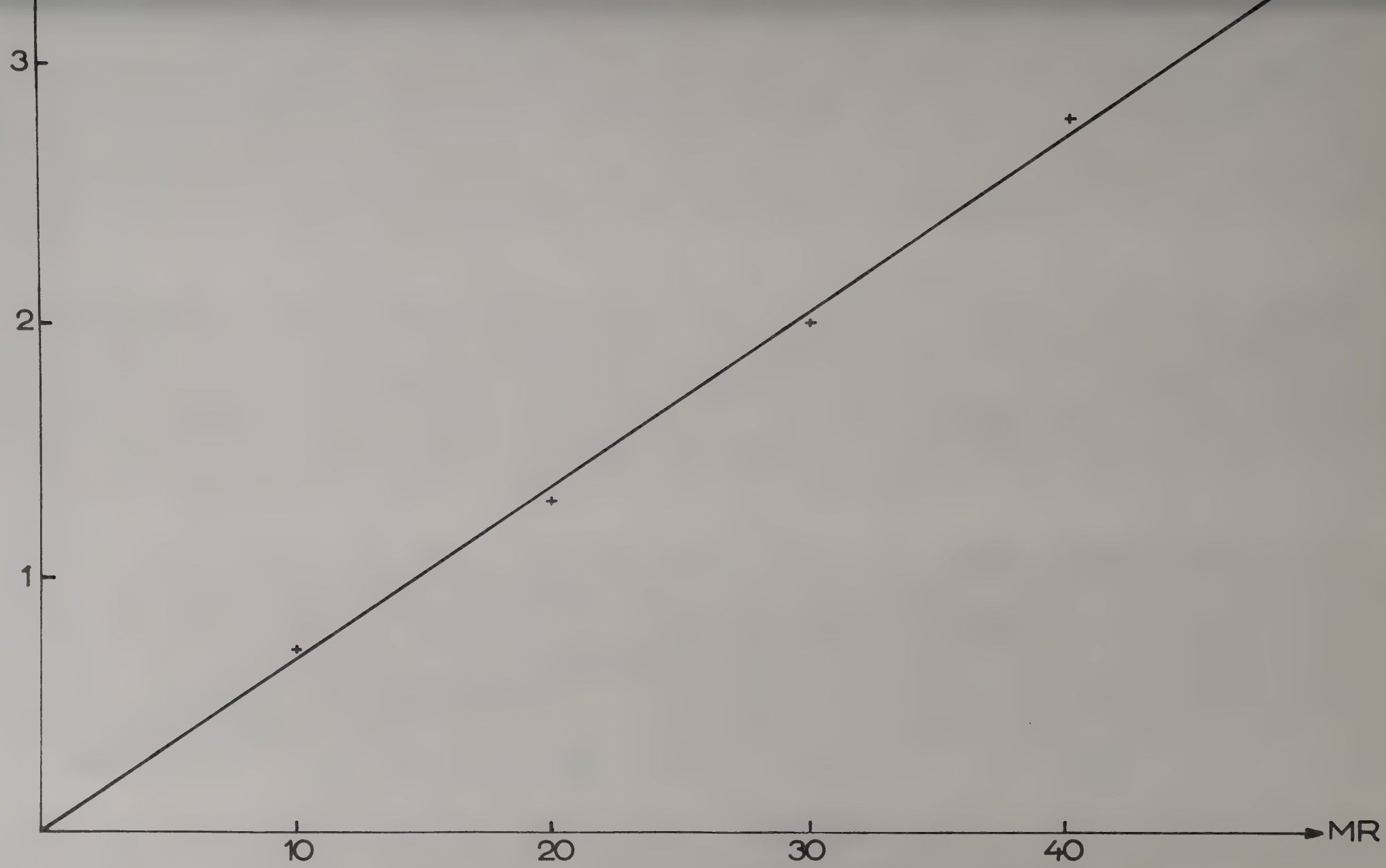


Fig. II-7 HEXOGENE

Volume des gaz en fonction de la dose

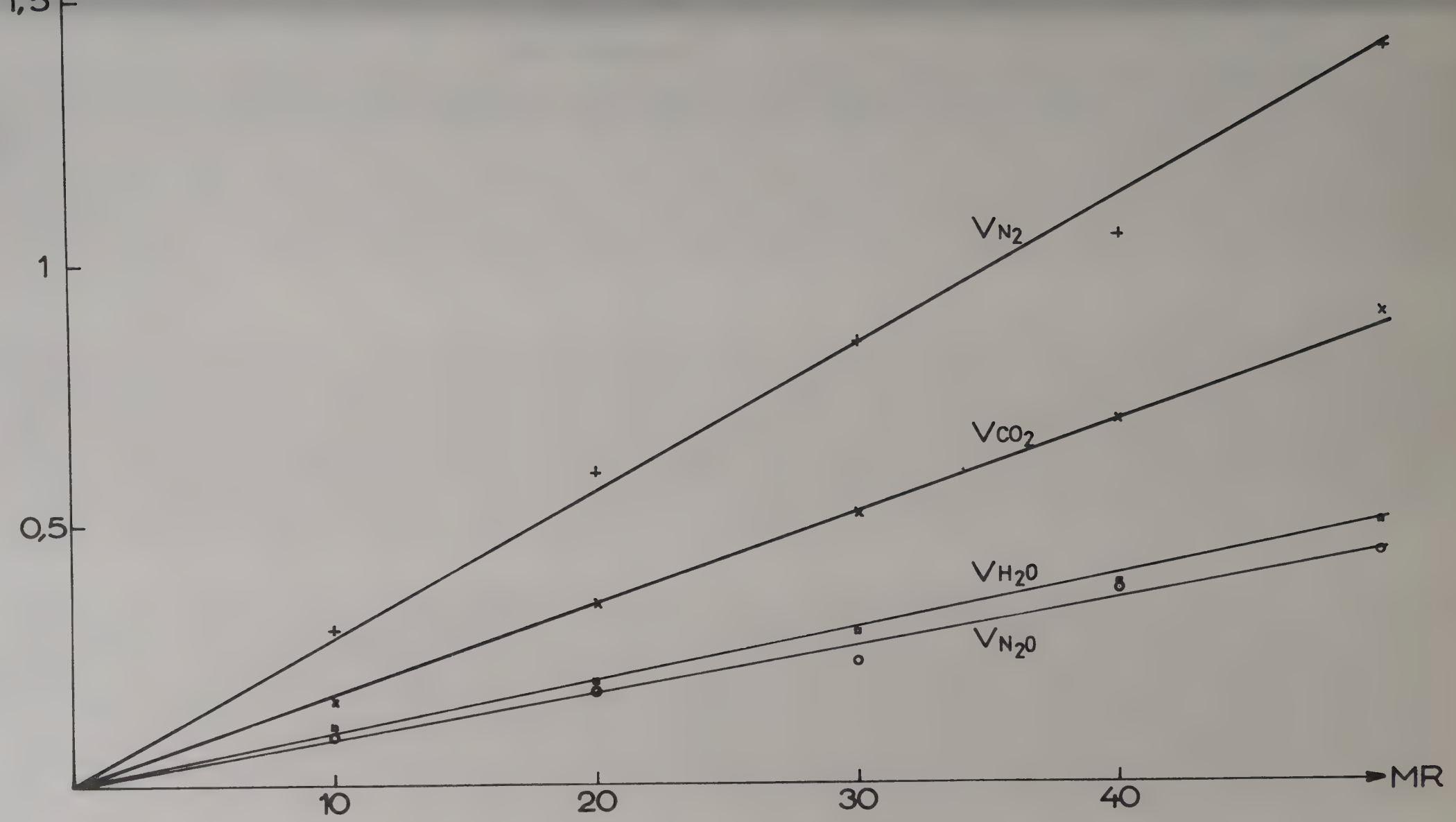


Fig. II-8

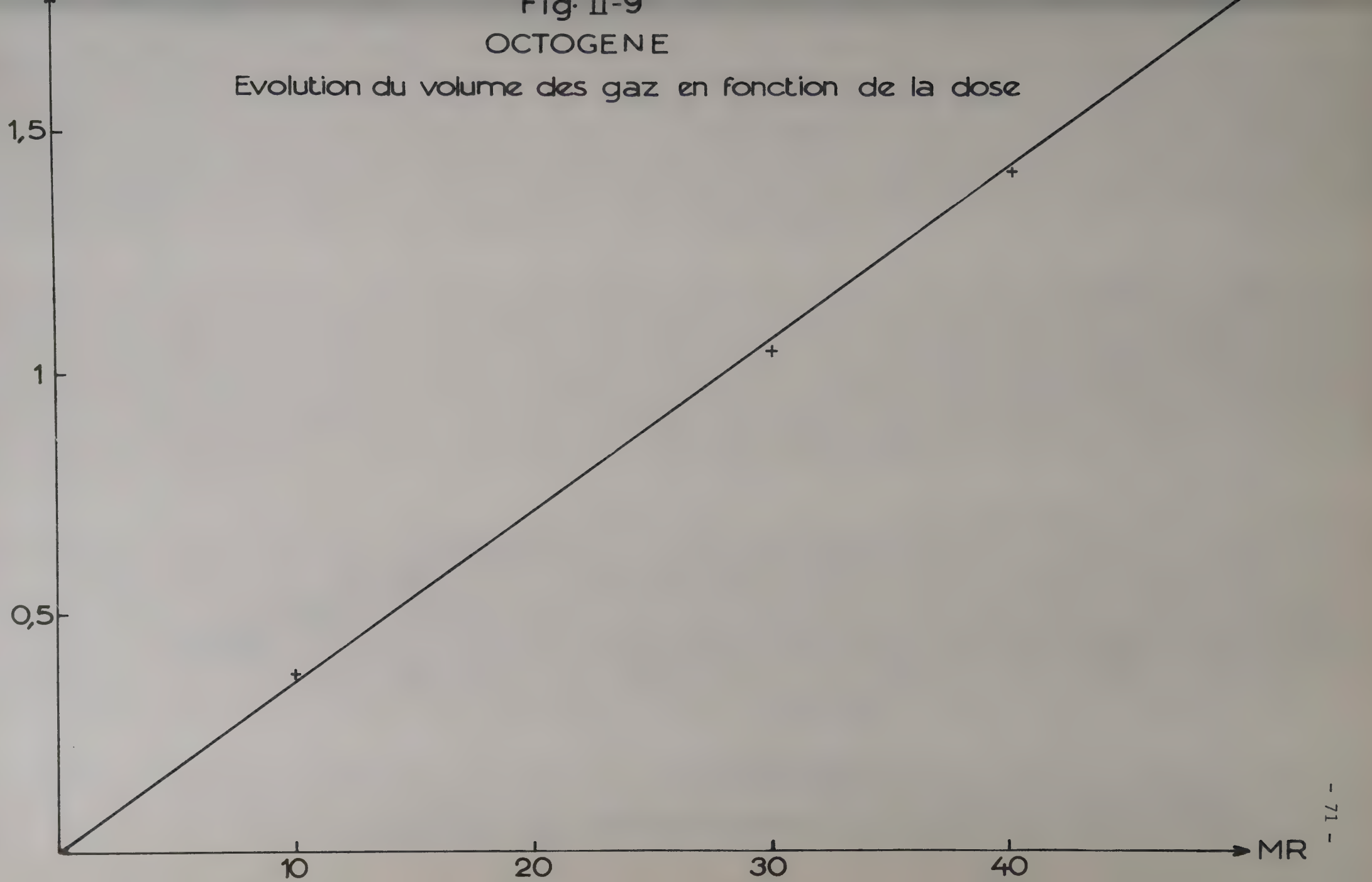
HEXOGENE

Evolution des volumes partiels en fonction de la dose

Fig. II-9

OCTOGENE

Evolution du volume des gaz en fonction de la dose



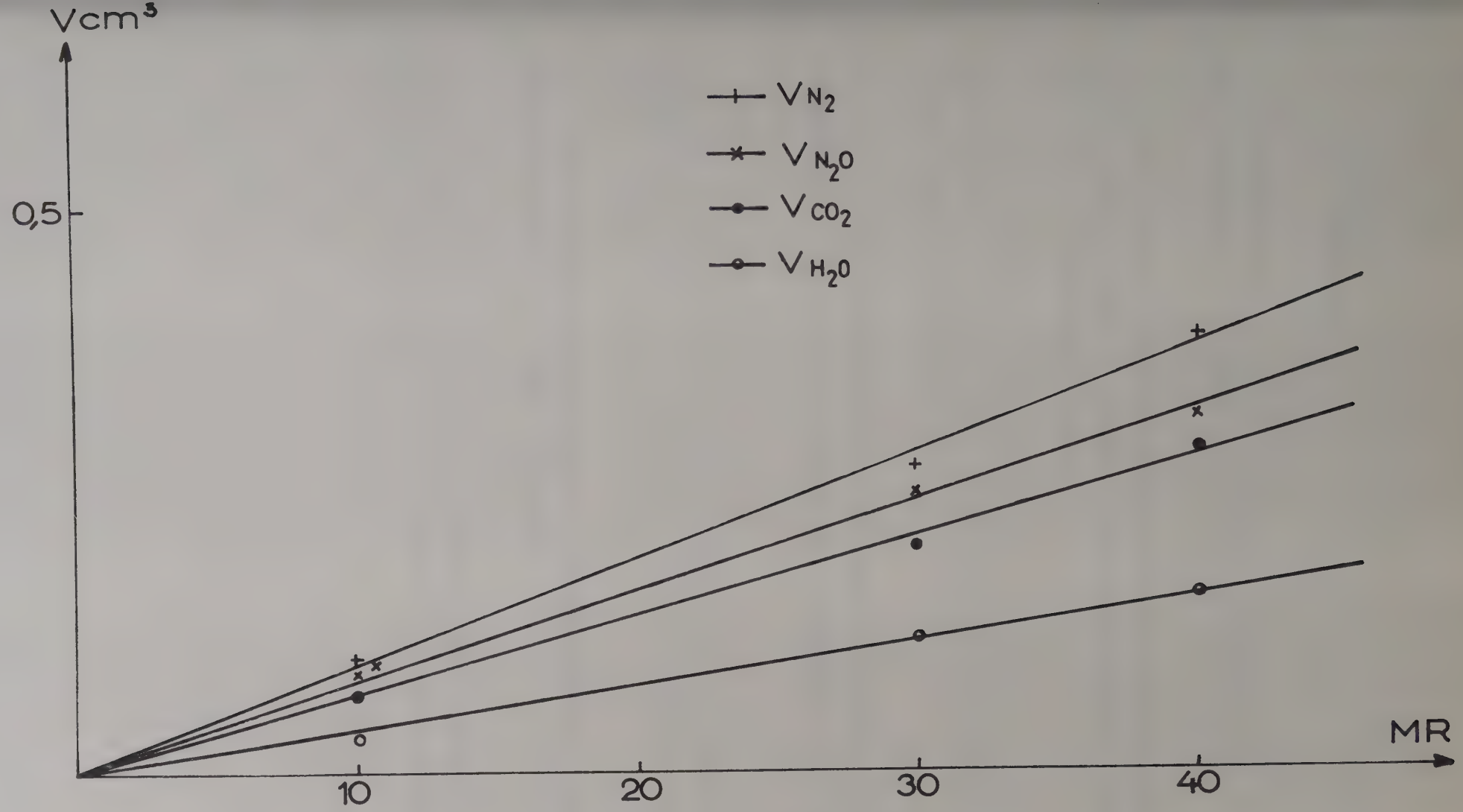


Fig II-10

OCTOGENE

Evolution des volumes partiels en fonction de la dose

II.5 - Conclusion

L'analyse quantitative des principaux constituants des volumes gazeux issus de la radiolyse de l'hexogène et de l'octogène a été abordée.

La cinétique d'évolution des gaz après irradiation à température ambiante confirme dans le cas de l'hexogène, l'existence d'un effet secondaire probablement dû à des réactions chimiques.

Les irradiations à basse température ne sont pas suivies d'effet différé, ce qui conduit à mettre en évidence la température d'initiation de ce phénomène qui serait comprise entre 6°C et 7°C.

Par contre, la dégradation de l'octogène est uniquement due à l'action des rayonnements et les résultats obtenus sont indépendants de la température d'irradiation.

Les bilans matières calculés en fonction des résultats obtenus laissent supposer la présence de polyoxyméthylènes et de polyalkanes dans les produits solides formés au cours de la radiolyse.

Nous avons pu également constater que la quantité de gaz dégagée est une fonction linéaire de la dose d'irradiation.

Enfin, il ressort du calcul des rendements radiochimiques que pour des irradiations à température ambiante l'octogène est environ trois fois plus radiorésistant que l'hexogène.

CHAPITRE III

INTERPRETATION DES RESULTATS

III.1 - INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous ne connaissons, à ce jour, aucun schéma complet qui rende compte du mécanisme du processus primaire de décomposition radiolytique des nitramines hétérocycliques.

Partant des résultats acquis au cours de la photolyse U.V. (254 nm) des nitramines secondaires, certains chercheurs parmi lesquels STALS (2, 5), ont supposé en première approximation, que les oxydes supérieurs de l'azote étaient formés lors du processus primaire de décomposition photolytique et les oxydes de carbone au cours de réactions secondaires.

D'autres comme SURYANARAYANA (7) décrivent un schéma réactionnel justifiant la formation du peroxyde d'azote et du bioxyde d'azote lorsque les nitramines secondaires sont soumises à un impact électronique.

Enfin, CHERVILLE et ses collaborateurs (3) dans un travail sur la radiolyse γ de l'hexogène essayent également d'interpréter la formation de ($NO_2^{\bullet}$) et (NO_2^{+}) respectivement formés au cours d'irradiations à basse température ou dans la source à solides d'un spectromètre de masse.

Dans ce chapitre, après un bref rappel des études réalisées dans ce domaine et principalement des travaux des auteurs précédents, nous développerons les résultats exposés au chapitre II dans le but de préciser le mécanisme de décomposition radiolytique des nitramines secondaires hétérocycliques.

III.2 - EXAMEN DES CONNAISSANCES ACTUELLEMENT ACQUISES SUR LA RADIOLYSE DES NITRAMINES

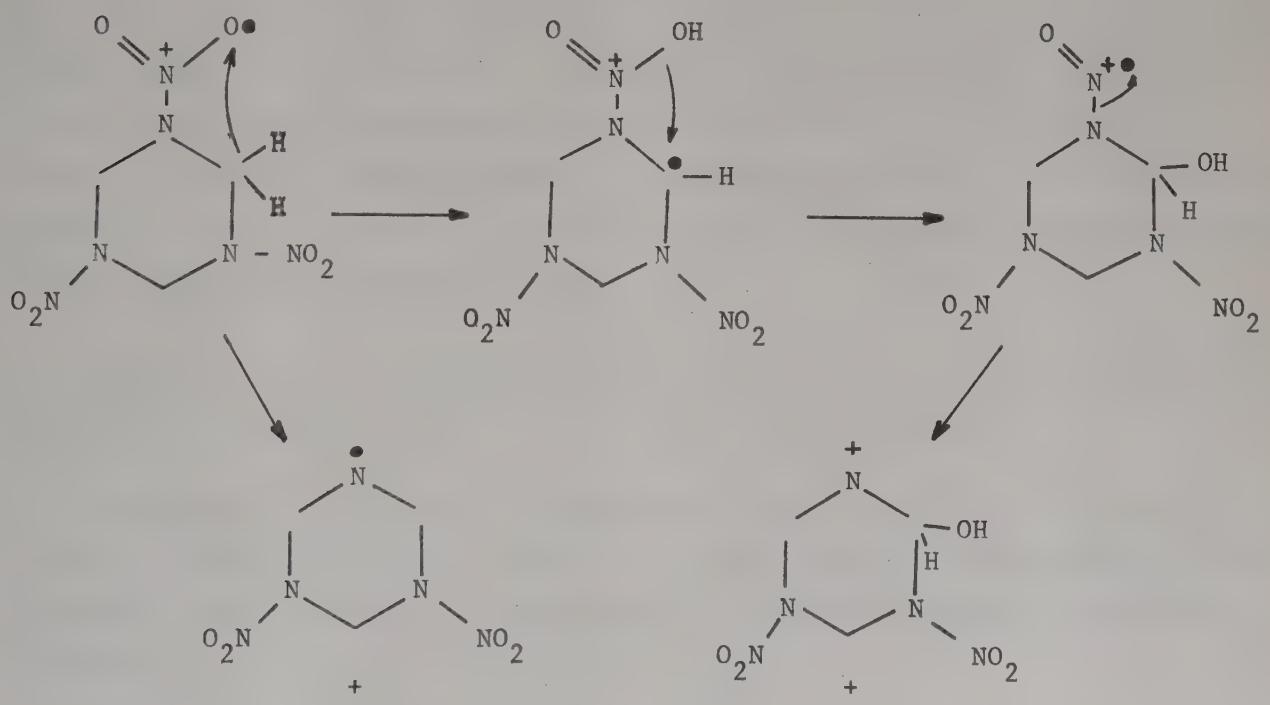
III.2.1 - Résultats de SURYANARAYANA

La fragmentation, sous faisceau d'électrons, des nitramines secondaires, telles que l'hexogène et l'octogène, a tout d'abord été observée par SURYANARAYANA (7), au moyen de la spectrométrie de masse.

Dans les deux cas, les spectres ainsi obtenus sont parfaitement semblables et présentent un pic principal à $\frac{m}{e} = 46$, représentatif de l'ion (NO_2^+). Compte tenu de l'instabilité de l'ion (NO_2^+), l'identification de ce pic a été confirmée par marquage des nitramines à l'isotope stable ^{15}N.

Une réponse de très forte intensité également observée à $\frac{m}{e} = 30$ est spécifique de l'ion (NO^+).

Pour expliquer la formation de ces principaux ions au cours de la fragmentation de l'hexogène sous impact d'électrons, l'auteur propose le schéma réactionnel suivant :



$O = \overset{+}{N} = O$ (m/e 46)

$:\overset{+}{N} = O$ (m/e 30)

.../...

Dans ce modèle, la formation de NO_2 ne s'explique que par un seul processus : la rupture directe de la liaison N -N. Au contraire, il existe deux voies conduisant à la formation de NO :

- en premier lieu, la formation d'un groupement hydroxyle OH, sur un groupement NO_2 par transfert d'un hydrogène radicalaire issu d'un groupement CH_2 voisin. Par la suite, le groupement hydroxyle migre sur le groupement hydrocarboné avant la rupture de la liaison N - N
- en second lieu, la dissociation de l'ion moléculaire NO_2^+ au cours de transitions métastables (38) suivant la réaction :

$$NO_2^+ \rightarrow NO^+ + O$$

l'énergie minimale de cette dissociation est évaluée à 12,86 eV (39).

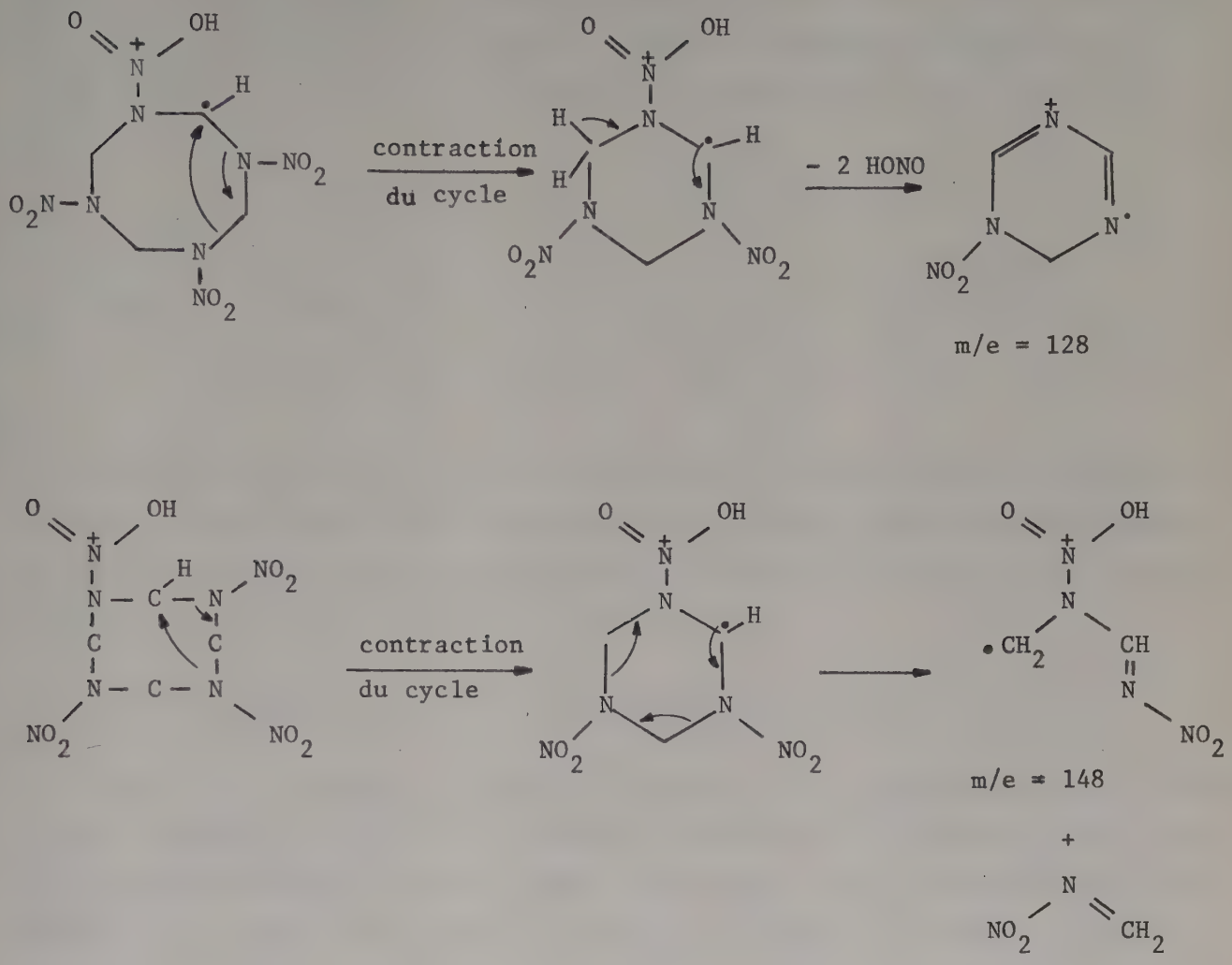
D'autres réponses également importantes sont observées à $\frac{m}{e} = 44$ et $\frac{m}{e} = 28$. La haute résolution permet de s'assurer que ces pics sont respectivement dus au protoxyde d'azote N_2O et à l'azote moléculaire N_2.

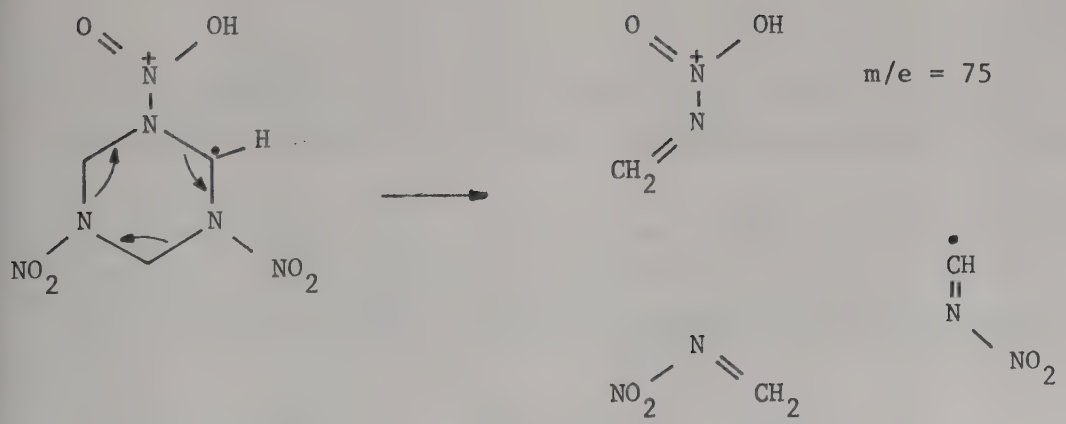
En conséquence, indépendamment des constituants de masse supérieure qui ont été identifiés et que nous ne mentionnons pas, nous considèrerons la formation de NO^+ et NO_2^+ comme provenant du processus primaire de radiolyse. Par contre, dans les réactions de recombinaison ou de dissociation, qui pourraient être dues à l'évolution d'états excités, la formation de N_2O et N_2 et l'absence d'espèces telles que les oxydes de carbone CO et CO_2, témoignent du caractère relativement stable des groupements hydrocarbonés.

Dans le cas de l'octogène, les mêmes observations conduisent à proposer un schéma similaire pour justifier la présence de NO et NO_2.

Cependant l'apparition sur le spectre de masse d'un pic à $\frac{m}{e} = 222$ peut signifier qu'une contraction du cycle a lieu pour former de l'hexogène qui serait également générateur de NO_2 et NO suivant le schéma réactionnel préalablement mentionné.

.../...

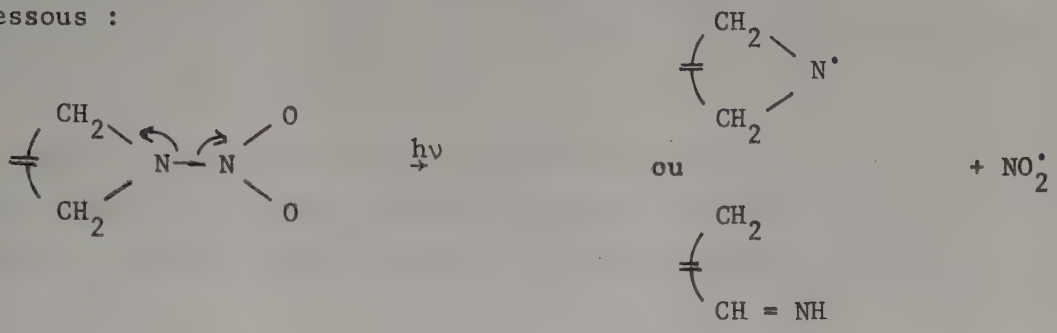




III.2.2 - Résultats de STALS

L'étude à différentes températures du comportement de l'hexogène sous rayonnement U.V. (254 nm) a été entreprise par STALS (2, 5).

L'identification par R.P.E. du peroxyde d'azote à - 196°C et à 25°C (dans le second cas avec un signal d'intensité nettement plus faible), laisse prévoir que ce radical est formé lors du processus primaire de photolyse au cours de réactions qui mettent en jeu ou non la rupture du cycle suivant les schémas ci-dessous :



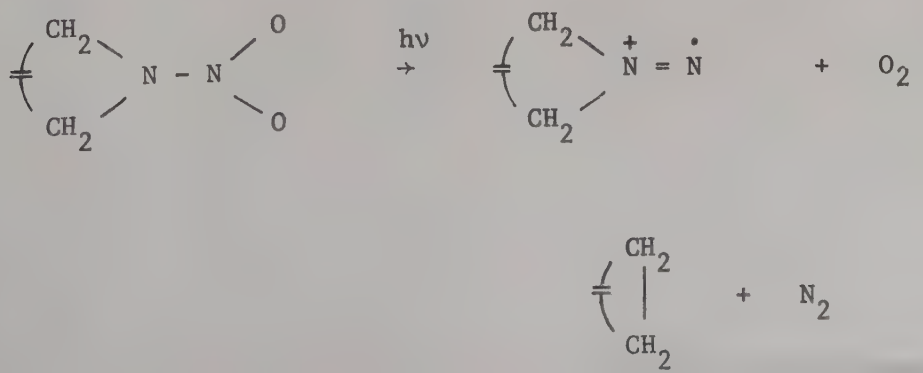
Dans le premier cas, il y aurait simplement rupture directe de la liaison nitramine, dans l'autre elle s'accompagnerait ultérieurement d'un réarrangement du radical aminé avec migration d'un proton provenant d'un groupe méthylénique adjacent et par suite de l'ouverture du cycle.

On obtient ainsi un radical aliphatique portant une fonction imine.

S'il est pratiquement impossible, du moins en phase condensée (40), de détecter l'oxyde azotique par R.P.E., en revanche, l'existence de l'ion positif NO^+ établie par spectrométrie de masse, permet d'envisager comme très probable la formation de ce radical dans l'étape initiale de la radiolyse selon la réaction :

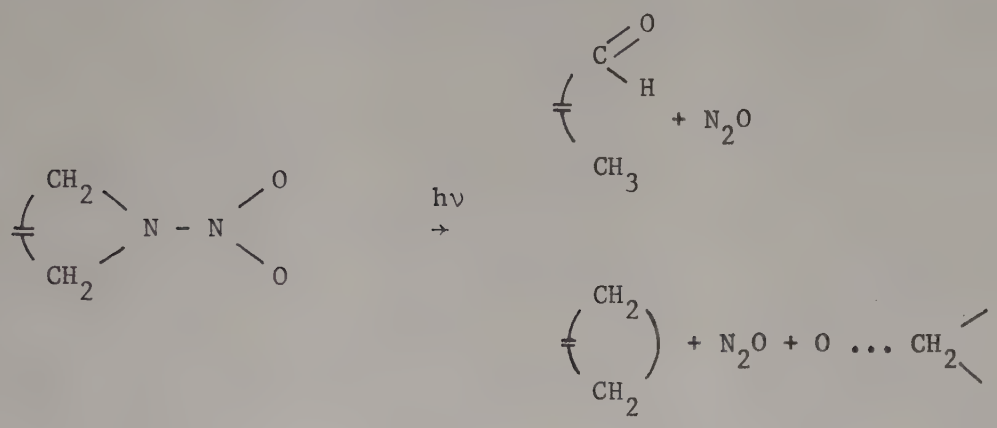
La formation et l'identification du radical ·P ont été, par ailleurs, établies sans ambiguité (41) suivant un mécanisme qui sera discuté ultérieurement.

En outre, la mise en évidence par cette dernière technique de l'azote moléculaire N_2, impliquerait sa formation par la mise en jeu d'une réaction de transfert d'atomes d'oxygène suivant le processus décrit ci-dessous :



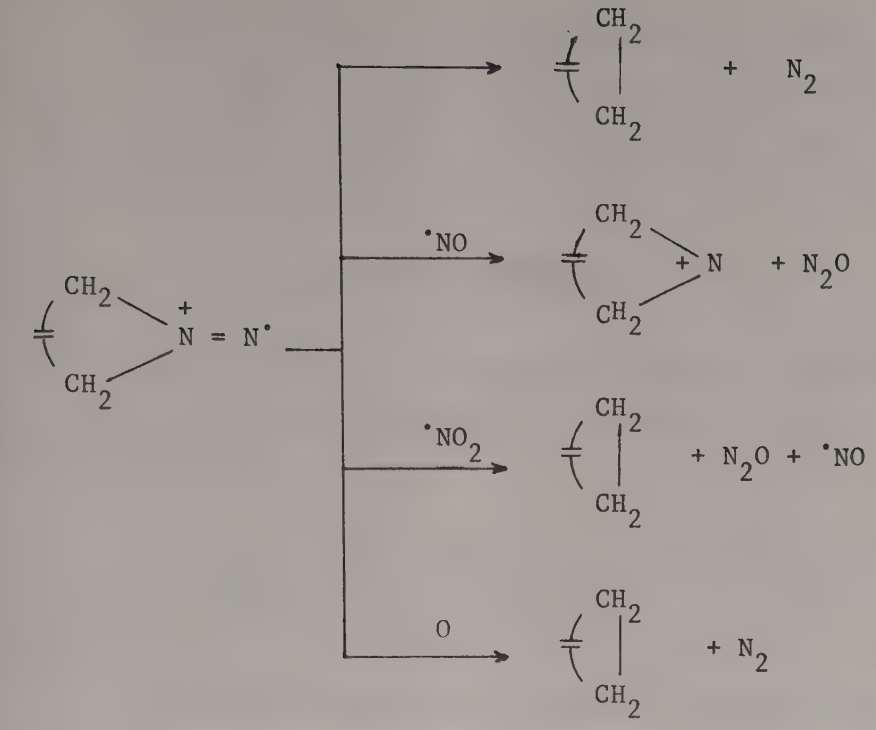
Une telle éventualité semble corroborée par la présence dans le spectre de masse de nitramines d'un ion positif correspondant à la masse M - 17, s'expliquant aisément par la perte d'un groupement OH et nécessitant donc des migrations d'atomes d'oxygène ou d'hydrogène.

STALS signale enfin que le protoxyde d'azote N_2O observé en faible quantité sur le spectre de masse pourrait également être formé au cours de cette étape primaire et justifie cette déduction à l'aide du schéma ci-dessous :

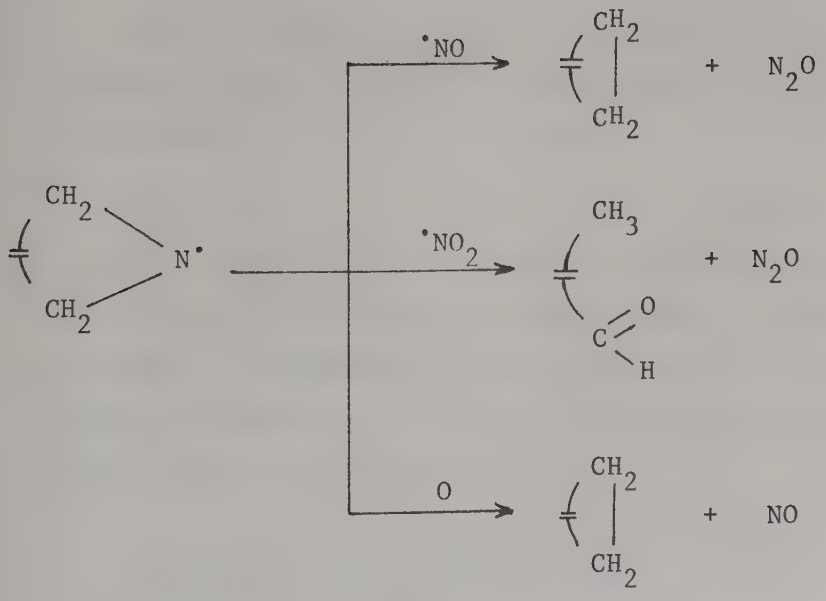


Au terme de son travail et à la suite de l'analyse par chromatographie en phase vapeur des gaz de décomposition photolytique de nitramines, STALS identifie seulement N_2, N_2O et NO et note la présence de quelques autres constituants à l'état de traces.

Il en déduit que l'azote et ses deux oxydes seraient les produits de réactions secondaires se déroulant en cours de photolyse et mettant en jeu soit les composés de départ eux-mêmes, soit d'autres espèces transitoires suivant les schémas réactionnels :



(3)



(4)

Indiquons enfin que STALS ne semble pas avoir décelé de phénomène consécutif à des décompositions postérieures à l'irradiation quelle que soit la technique analytique à laquelle il a eu recours. Il signale même que la présence d'oxydes d'azote est sans effet sur l'hexogène irradié ou non.

III.2.3 - Travaux de CHERVILLE

La radiolyse γ de l'hexogène étudiée par CHERVILLE et ses collaborateurs (3) conduit à la mise en évidence d'un effet de décomposition postérieur à la fin de l'irradiation.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé (cf. II.1.1.1) trois faits expérimentaux au moins, attestant de sa réalité :

- disparition d'hexogène après irradiation (analyse par spectrophotométrie infra-rouge)
- apparition et croissance d'un spectre de radical nitroxyde (R.P.E.)
- diminution dans le temps de la quantité d'énergie restituée à 20°C par le système irradié (calorimétrie différentielle).

En outre, le mécanisme de décomposition radiolytique a pu recevoir un commencement d'explication grâce à la détection par R.P.E. du radical $^{\bullet}NO_2$ présent dans les nitramines irradiées à basse température (- 196°C).

Dans le cas de l'hexogène, on peut constater (figure III.1) que l'élimination de ce radical se fait progressivement au fur et à mesure que la température croît jusqu'à 37°C environ où elle devient totale.

On a pu montrer par ailleurs, que l'octogène irradié se comporte à peut près de la même façon (8) avec toutefois une capacité de piégeage nettement supérieure, sans toutefois n'avoir jamais pu mettre en évidence le radical nitroxyde correspondant en phase solide. Par ailleurs, le rendements radiochimique de formation de $^{\bullet}NO_2$ est indépendant du débit de dose (8) et pratiquement égal à celui de l'hexogène (0,8).

A la suite de ces observations, il a pu être proposé le schéma de décomposition initiale suivant :

.../...

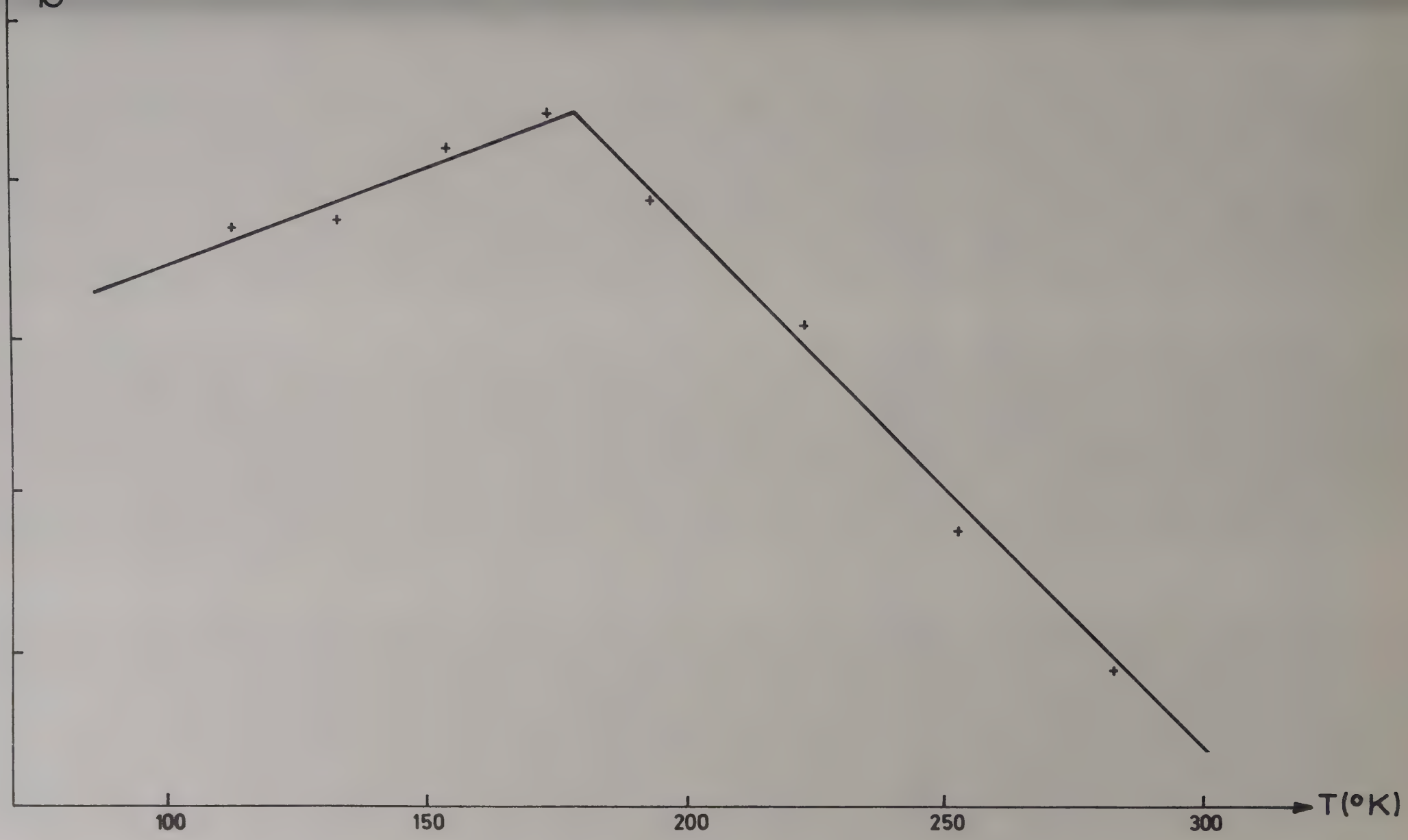


Fig. III-1

NOMBRE DE MOLECULES (NO_2) PAR cm^3 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

(1) $(R.D.X.) \rightarrow (R.D.X.)^{+} + e^{-}$

(2) $(R.D.X.)^{+} \rightarrow (NO_2)^{+} +$ $N^{\cdot}$

(3) $(NO_2)^{+} + e^{-} \rightarrow {}^{\cdot}NO_2$

Notons que le radical aminé produit au cours de la réaction (2), n'a jamais pu être détecté par R.P.E. Il s'agit probablement d'une espèce particulièrement instable qui se décompose elle-même sous rayonnement, ou sous l'action d'autres produits de radiolyse excités ou non.

Enfin, l'apparition des gaz et des solides de radiolyse est due aux réactions secondaires de recombinaison et de regroupement.

III.3 - DISCUSSION ET ESSAIS D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.3.1 - Hexogène

On se trouve ici devant une difficulté fondamentale qui est l'existence de l'effet différé. Au cours du chapitre II, nous avons pu examiner comment il se produisait, il reste maintenant à examiner pourquoi il a lieu.

Les résultats expérimentaux, exposés au précédent chapitre, montrent que les gaz de radiolyse ne se trouvent pas totalement sous forme de gaz libres.

En effet, l'examen limité aux volumes de ces derniers ne rend pas compte des phénomènes observés aussi bien après irradiation qu'au cours de l'effet secondaire. Nous allons donc considérer séparément au cours de cette discussion les gaz dits libres et l'ensemble des gaz récupérés après traitement thermique.

III.3.1.1 - Gaz libres

Deux constatations préliminaires s'imposent. D'une part, d'après les expériences effectuées à des températures inférieures à la température ambiante, on peut conclure qu'il n'y a pas d'effet différé au dessous de 6°C. D'autre part, le volume total des gaz libres obtenus à des températures inférieures à 6°C et leur composition relative compte tenu des erreurs expérimentales, ne sont pas différents de ceux obtenus en fin d'irradiation à température ambiante, c'est-à-dire au début de l'effet différé.

Il semble bien démontré qu'il s'agit d'un post-effet, puisqu'il ne débute qu'en fin d'irradiation.

S'il en était autrement, on devrait s'attendre à une différence notable en volume et en composition puisque la durée de certaines irradiations s'étend sur plusieurs jours eu égard aux différences considérables observées au cours des premiers jours suivant l'irradiation.

A ce stade, il apparait intéressant d'effectuer un bilan matière à partir des compositions en début et en fin d'effet différé. On peut les résumer dans le tableau ci-dessous :

.../...

TABLEAU III.1

	V_1^*	V_2^*	ΔV
N_2	0,31	0,63	0,32
N_2O	0,03	0,11	0,08
CO	0,01	0,055	0,045
CO_2	0,08	0,32	0,24
H_2O	0,03	0,30	0,27

*V_1 et V_2 volumes partiels respectivement en début et en fin d'effet différé

Considérons d'abord l'évolution relative des différents constituants : le rapport des concentrations de ces éléments pris deux à deux fait apparaître que :

$\frac{CO_2}{H_2O}$ évolue au cours de ce phénomène de 2 à 1

$\frac{N_2}{H_2O}$ décroît de 10 à 2

$\frac{N_2}{CO_2}$ décroît de 5 à 2

$\frac{CO_2}{CO}$ reste sensiblement constant.

Donc au cours de l'effet différé, on s'aperçoit qu'il y a préférentiellement formation de H_2O, de CO_2 et enfin de N_2, ce qui pourrait être significatif d'une oxydation totale des groupements méthyléniques.

.../...

Bien plus, on peut remarquer que les compositions relatives en CO_2 et H_2O d'une part et en CO_2 et N_2 d'autre part, tendent vers les valeurs 1 et 1/2 des concentrations atomiques $\frac{C}{H_2}$ et $\frac{C}{N_2}$ dans la molécule d'hexogène.

Cette remarque semble indiquer la consommation d'hexogène au cours de l'effet différé.

Ceci nous conduit à envisager maintenant la différence des volumes partiels avant et après l'effet secondaire (cf. tableau précédent).

Si on cherche à examiner à la suite de la constatation précédente, la composition du mélange de gaz excédentaire, on s'aperçoit qu'elle correspont à :

$$4\ CO + 24\ CO_2 + 27\ H_2O + 30\ N_2 + 8\ N_2O$$

Ce mélange correspond stoechiométriquement à une réaction entre 9 molécules d'hexogène et 11 molécules de N_2O_3 (11 NO + 11 NO_2).

La réaction descriptive rendant compte du volume de gaz libéré par l'effet différé peut s'écrire sous la forme :

$$9\ RDX + 11\ NO + 11\ NO_2 \rightarrow 4\ CO + 24\ CO_2 + 27\ H_2O + 30\ N_2 + 8\ N_2O$$

D'après ce résultat, il semble établi que le post-effet sur l'hexogène irradié consiste bien en une réaction chimique au cours de laquelle une part notable de l'hexogène est détruite ainsi qu'il a été préalablement suggéré (3).

Il nous a cependant paru indispensable de déterminer la variation d'énergie libre que cette réaction implique à partir des données thermodynamiques actuelles.

Pour ce faire, nous avons utilisé les valeurs d'enthalpies de formation des différents éléments données dans la littérature (42) (43) :

.../...

ΔH^{o}_{CO} = - 26 kcal/mole

$\Delta H^{o}_{CO_2}$ = - 94 kcal/mole

$\Delta H^{o}_{H_2O}$ = - 58 kcal/ mole

$\Delta H^{o}_{N_2}$ = 0,00

$\Delta H^{o}_{H_2O}$ = 20,5 kcal/mole

$\Delta H^{o}_{R.D.X.}$ = 21,3 kcal/mole

ΔH^{o}_{NO} = 21,6 kcal/mole

$\Delta H^{o}_{NO_2}$ = 8,1 kcal/mole

L'enthalpie de la réaction ainsi calculée (ΔH^{o} = - 4280,5 kcal) permet, en fonction de l'équation : $\Delta Q_p = \Delta Q_v + RT\,\Delta n$, de déterminer l'énergie de réaction à volume constant (ΔU = - 4323 kcal).

Nous avons également été conduit à évaluer l'entropie de l'hexogène à température ambiante à partir des mesures de chaleurs spécifiques récemment effectuées entre - 268°C et 0°C (44).

Un lissage de la courbe expérimentale ainsi obtenue a été effectué sur ordinateur CII 10.070, afin de déterminer les différentes équations décrivant la variation de la capacité calorifique de l'hexogène en fonction de la température jusqu'à 25°C. Parmi celles-ci, celle qui correspond au meilleur lissage est un polynôme de degré quatre :

$$C = - 1{,}27.10^{-8}\,T^4 + 9{,}78.10^{-6}\,T^3 - 2{,}76.10^{-3}\,T^2 + 0{,}484\,T - 4{,}29$$

La présence du terme constant dans ce polynôme, nécessite de prendre lors de l'intégration en fonction de la température de $(\int \frac{\Delta c_p}{T}\,dT)$, une borne inférieure, ici égale à - 269°C, étant entendu que l'erreur commise en ce cas est tout à fait négligeable.

Dans ces conditions, on trouve comme valeur de l'entropie de l'hexogène à 25°C :

$$\Delta S^{o} = 62{,}5 \text{ u.e}$$

Par suite, la variation d'énergie libre à 25°C pour la réaction globale envisagée plus haut est négative et a pour valeur :

$$\Delta F = - 5121 \text{ kcal}$$

Il s'agit donc d'une réaction parfaitement possible du point de vue thermodynamique.

Il reste à vérifier que la quantité d'hexogène détruite durant la radiolyse est bien suffisante pour fournir l'équivalent de 11 NO + 11 NO_2.

Un bilan matière effectué sur l'azote et l'oxygène de ces oxydes d'azote, permet de constater que la quantité d'hexogène détruite correspond respectivement à 0,57 % et 0,86 % ce qui est par conséquent inférieur à celle de 1,1 % évaluée en fin de radiolyse.

III.3.1.2 - Volume total des gaz

Les remarques préliminaires effectuées au début du précédent paragraphe sont également valables dans ce cas, à savoir :

- pas d'effet différé pour des températures d'irradiations et de conservation des échantillons inférieures à 6°C
- le volume total des gaz et leur composition relative ne sont pas différents de ceux obtenus en fin d'irradiation à température ambiante.

Par ailleurs, le mode de calcul à partir des résultats consignés dans le tableau ci-dessous, est le même que précédemment ; la seule différence réside dans le fait que nous prenons également en compte la quantité d'aldéhyde formique déterminée en fin d'effet différé, alors qu'au début de ce phénomène ce constituant n'est pas mis en évidence.

	V_1	V_2	ΔV
N_2	0,9	1,4	0,5
N_2O	0,2	0,45	0,25
NO	0,02	0,06	0,04
CO	0,05	0,09	0,04
CO_2	0,40	0,90	0,50
H_2O	0,05	0,50	0,20
HCHO	$< \epsilon$	0,1	0,1

TABLEAU III.2

D'après nos observations, on ne peut, comme précédemment déduire de conclusions intéressantes à partir de l'évolution du rapport des concentrations des principaux constituants au cours de l'effet différé. Par contre, la composition du mélange excédentaire correspond à :

$$\Delta V = 4\ CO + 50\ CO_2 + 45\ H_2O + 10\ HCHO + 50\ N_2 + 25\ N_2O + 4\ NO$$

Si par analogie avec les résultats sur les gaz libres, nous essayons de considérer ce dégagement gazeux comme conséquence d'une réaction entraînant la décomposition de l'hexogène, on peut remarquer :

- un léger excès d'atomes de carbone
- un défaut beaucoup plus important d'atomes d'hydrogène.

Cependant, si l'on se réfère à la littérature (45), il se peut que l'hydrogène quoique effectivement présent ne puisse être détecté au cours de l'analyse chromatographique étant donné que le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

De ce fait, nous ne tenons pas compte de ce défaut. Par contre, selon que l'on considère ou non le carbone en excès, on peut établir alors, au moins trois réactions possibles mettant en jeu une décomposition chimique de l'hexogène :

$$\left.\begin{array}{l} 18\ R.D.X. + 12\ NO + 34\ NO_2 \\ 18\ R.D.X. + 30\ NO + 16\ NO_2 + 9\ CO_2 \\ 18\ R.D.X. + 21\ NO + 25\ NO_2 + 9\ CO \end{array}\right\} \rightarrow \Delta V$$

A ce stade, l'hypothèse suivante peut être envisagée :

On peut admettre que l'aldéhyde formique provient en fait d'une dépolymérisation de polyoxyméthylène de faible masse en poids, au cours du traitement thermique et, par suite, supposer que sa contribution à la réaction de décomposition différée de l'hexogène est négligeable. Cette approximation nous paraît d'autant plus plausible que l'aldéhyde formique n'est pas détecté au début de l'effet différé.

.../...

On constate alors que l'accroissement de volume observé, peut être décrit par la réaction globale :

$$18\ \text{R.D.X.} + 22\ NO + 24\ NO_2 \rightarrow (\Delta V - 10\ HCHO)$$

$$\Delta U = -\ 7947\ \text{kcal} \ ;\ \Delta F = -\ 9426\ \text{kcal.}$$

réaction thermodynamiquement possible.

La quantité d'hexogène détruit correspondant aux oxydes d'azote présents dans le premier terme de la réaction, est égale à 0,57 % ou 0,86 % suivant que le calcul est effectué à partir de l'azote ou de l'oxygène.

En fait, la similitude de cette réaction avec celle établie lors de l'évolution des gaz libres, nous incite à l'exprimer sous la forme :

$$18\ \text{R.D.X.} + 22\ NO + 22\ NO_2 \rightarrow (\Delta V - 10\ HCHO)$$

Nous constatons ainsi qu'il existe un rapport deux entre les deux premiers membres de ces réactions, c'est-dire entre les produits initiaux mis en jeu.

Remarquons également, en fonction des bilans matières établis au précédent chapitre (cf. II.1.1), que la quantité d'hexogène détruit durant l'effet différé croît de 1,5 % dans le cas des gaz libres et d'environ 3 %, c'est-à-dire dans le rapport deux, dans celui du volume total des gaz.

III.3.1.3 - Discussion

Nos observations précédentes tendent à démontrer le rôle fondamental exercé par les oxydes d'azote et principalement NO et NO_2 dans l'initiation et le déroulement de l'effet différé. Avant d'envisager l'origine de ces oxydes, nous considérons à nouveau les réactions :

$$9\ \text{R.D.X.} + 11\ NO + 11\ NO_2 \rightarrow \Delta V_1$$

$$18\ \text{R.D.X.} + 22\ NO + 22\ NO_2 \rightarrow \Delta V_2$$

relatives aux volumes de gaz libres et au volume total de gaz. On remarque que la quantité de gaz libérée par l'effet thermique s'exprime par une réaction de type similaire aux précédentes :

.../...

$$9\ \text{R.D.X.} + 11\ NO + 11\ NO_2 \rightarrow \Delta V_2 - \Delta V_1 \neq \Delta V_1$$

Ceci correspondrait en fait, à l'exotherme de restitution d'énergie observé sur le thermogramme de l'hexogène irradié. Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous essayons de relier la courbe calorimétrique représentative de l'énergie restituée par l'hexogène irradié en fonction du temps écoulé après irradiation (3) (figure III.2), à celle relative à l'énergie nécessaire à l'accroissement des rendements radiochimiques au cours de l'effet différé (figure III.3). Les doses mises en oeuvre sont de 50 Mrads, ce qui correspond à une énergie absorbée de 120 calories par gramme de substance.

En fin d'irradiation, l'effet différé n'a pas encore pris naissance ; on peut alors assimiler l'énergie restituée à l'énergie maximale emmagasinée. Cette énergie donnée par calorimétrie est de l'ordre de 49 ± 5 cal/g, alors que l'énergie restituée en fin d'effet différé, calculée à partir des rendements radiochimiques azote, se trouve également être de 49 ± 5 cal/g.

Au cours de l'évolution de ce phénomène post-irradiation, on constate que durant les quatre premiers jours, les courbes (figures III.2 et III.3) varient en sens contraire et que la somme des valeurs comparées est constante et voisine de l'énergie totale emmagasinée.

Par ailleurs, les accroissements des rendements radiochimiques, déterminés à partir de l'azote et de l'oxygène étant identiques ($\Delta G = 2,2$), nous sommes préférentiellement enclins à supposer que l'effet différé consiste en une réaction chimique de dégradation d'hexogène et non en une diffusion de gaz réellement occlus à travers le réseau cristallin ou en une décomposition de produits solides de radiolyse. Ceci est confirmé par les résultats enregistrés au cours de l'évolution de ce phénomène secondaire. Ces derniers démontrent que la réaction de disparition de l'hexogène obéit à une cinétique d'ordre 1. En effet, le deuxième jour après la fin d'irradiation, la quantité d'hexogène dégradé correspond respectivement dans le cas des gaz libres et du volume total des gaz, aux réactions stoéchiométriques :

$$3\ \text{R.D.X.} + 4\ NO + 4\ NO_2 \rightarrow 2\ N_2O + CO + 9\ CO_2 + 11\ N_2 + 9\ H_2O$$

et

$$7\ \text{R.D.X.} + 8\ NO + 8\ NO_2 \rightarrow 4\ N_2O + 2\ CO + 18\ CO_2 + 22\ N_2 + 18\ N_2O$$

qui aux erreurs d'expériences près, sont proportionnelles aux équations précédentes.

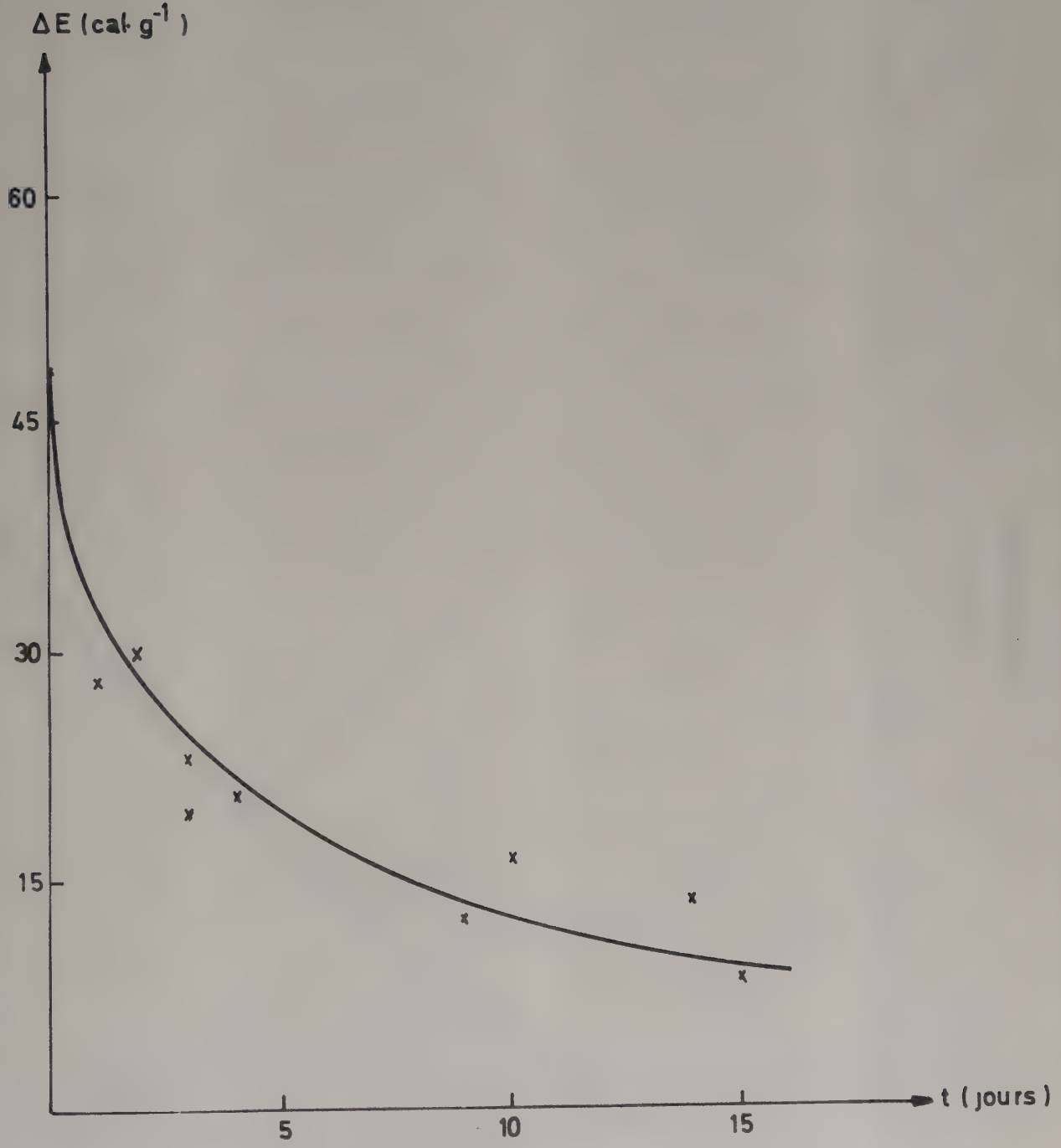


Fig. III-2

ENERGIE RESTITUEE PAR L'HEXOGENE IRRADIE
EN FONCTION DU TEMPS ECOULE APRES IRRADIATION

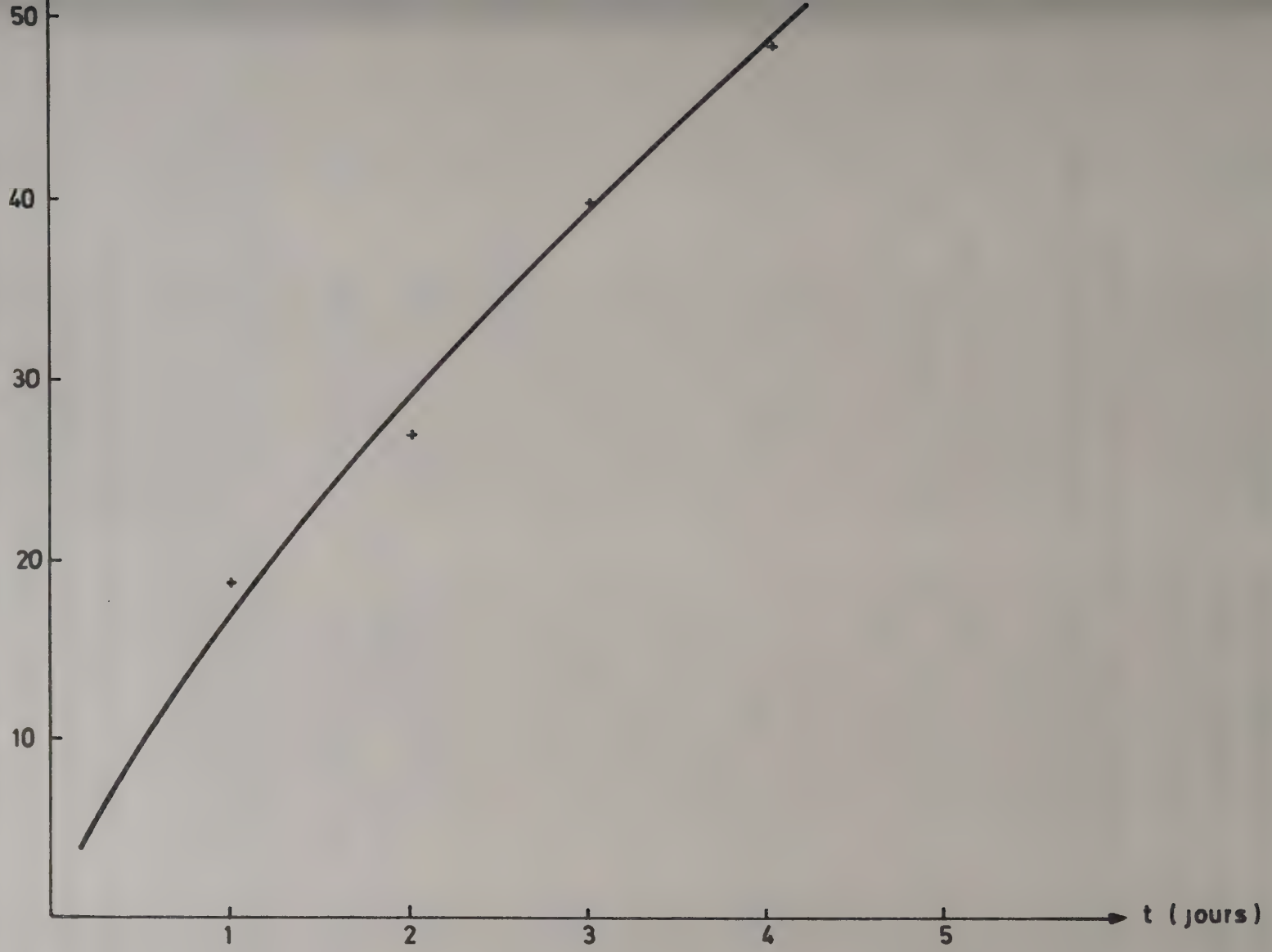
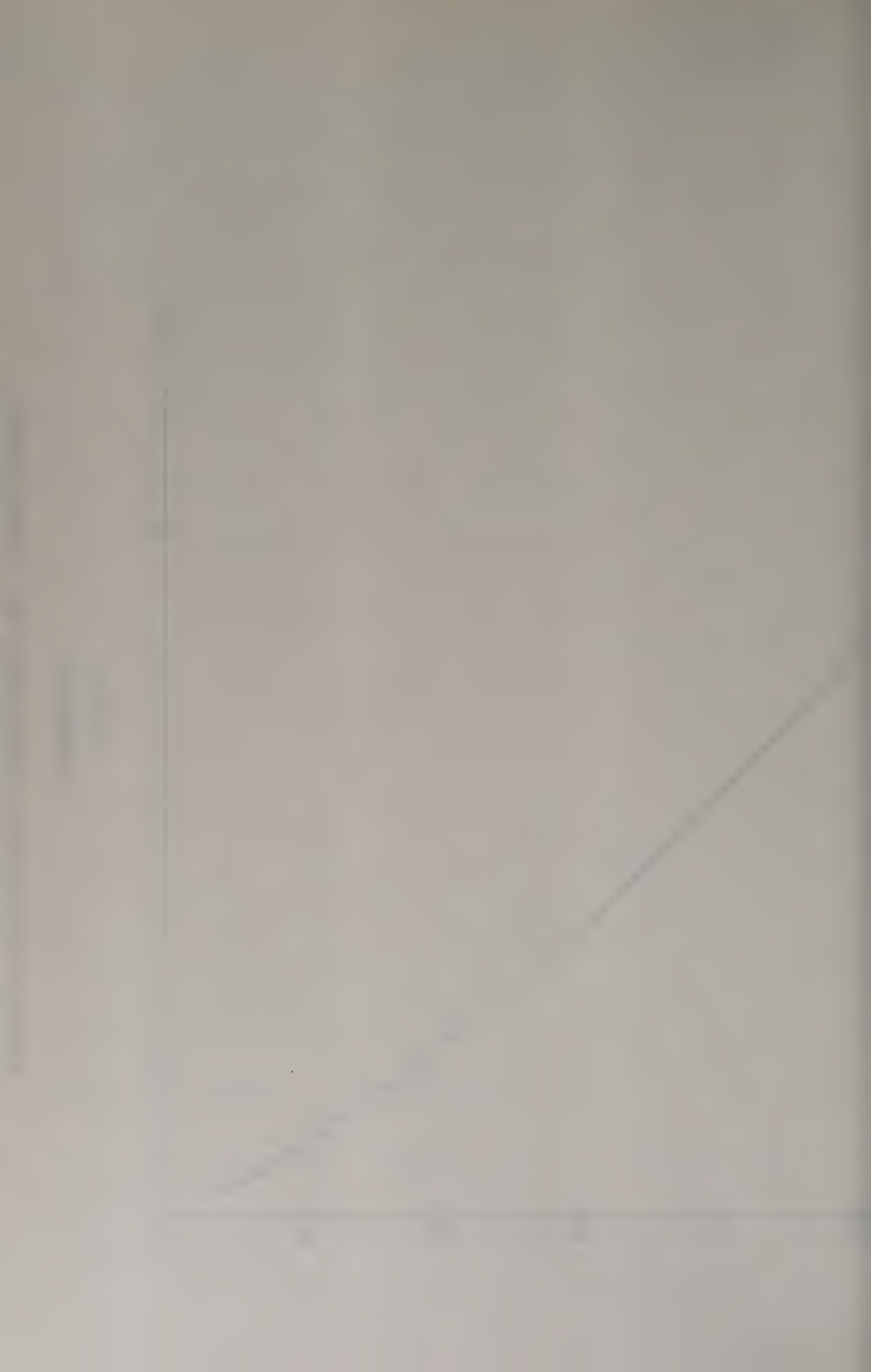


Fig. III-3

HEXOGENE

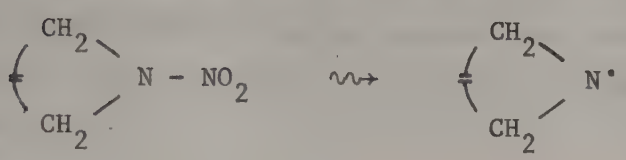
ENERGIE NECESSAIRE AU DEROULEMENT DE L'EFFET DIFFERE



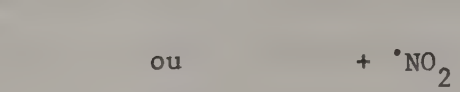
Ceci est en parfait accord avec les travaux de LINARES (28) qui a démontré en utilisant la spectrophotométrie infra-rouge qu'au cours du post-effet, il y a disparition progressive d'hexogène.

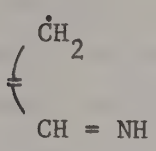
Cependant, l'existence de cette réaction chimique est liée à la formation durant la radiolyse, d'oxydes supérieurs de l'azote. Ceci nous conduit à admettre que sous irradiation, il existe un processus primaire de dégradation de l'hexogène conduisant à la formation de NO et NO_2.

Parmi les processus possibles, citons principalement les réactions suivantes déjà envisagées dans les précédentes études (2) (3) (12)

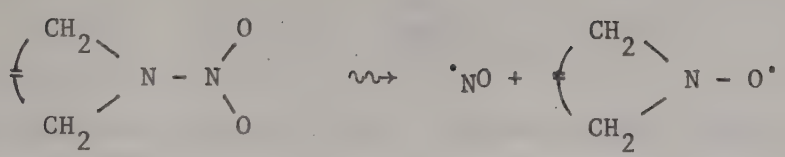


ou





ainsi que



Les essais de photolyse (2) suggèrent la transformation intermédiaire de la nitramine en nitrile et démontrent, en particulier, l'instabilité sous rayonnement et en phase liquide du radical nitroxyde.

Ces diverses voies conduisent bien à la formation simultanée de NO et $^{\cdot}NO_2$, ce dernier ayant d'ailleurs été identifié sans ambiguité par R.P.E. (31). Cette dernière technique étant, comme nous l'avons déjà signalé incapable d'identifier le bioxyde d'azote NO, nous sommes contraints de baser nos déductions sur l'observation du péroxyde seul.

.../...

On peut remarquer, en effet, que le G_{NO_2} qui représente le G radicalaire est du même ordre de grandeur que le G de disparition de l'hexogène ; par conséquent, la composante radicalaire dans le mécanisme de radiolyse de l'hexogène, apparaît jouer un rôle primordial. Cette constatation justifie qu'au cours de cette discussion, nous puissions faire largement appel aux résultats obtenus par cette technique pour essayer d'interpréter les diverses réactions mises en évidence.

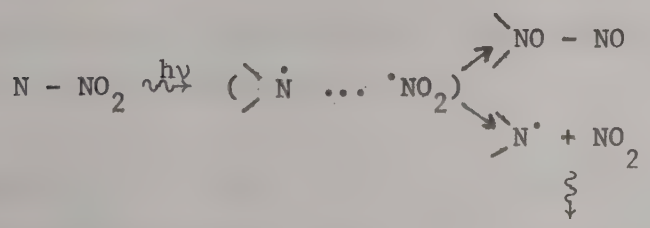
Si nous admettons que le rendement radiochimique de formation de NO_2 à -196°C ($G_{NO_2}^{-196°C}$ = 0,8 représente la quantité maximale de NO_2 fournie directement au cours du processus primaire, on peut estimer à 1 % cette quantité pour une dose absorbée de 50 Mrads. Or, la quantité de peroxyde d'azote NO_2 consommée au cours de l'effet différé, pratiquement égale à celle d'hexogène "brûlé" de façon concomitante, est nettement supérieure à cette estimation. Par conséquent, le peroxyde excédentaire provient de composés intermédiaires.

On peut envisager, en premier lieu, que l'estimation de G_{NO_2} par R.P.E. est nettement sous évaluée en raison de fortes concentrations locales qui rendent possible la formation directe du dimère N_2O_4. Si l'on s'en réfère, en effet, aux courbes de variation thermique du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la température de réchauffement des échantillons irradiés à - 196°C on observe effectivement une augmentation de la concentration radicalaire jusqu'à -113°C. Cet argument semble donc en accord avec cette hypothèse bien que le rapport d'intensité :

$$\frac{(NO_2)\ -113°C}{(NO_2)\ -196°C} = 1,5$$

ne semble pas rendre compte d'une différence aussi importante.

A la suite des travaux sur la photolyse effectués au laboratoire, on peut envisager une autre voie aboutissant à la formation d'homologues de l'hexogène de type nitrite et provenant "d'effets cage" au cours de l'étape primaire de la radiolyse (41).



En effet, si cet effet cage permet d'expliquer les effets observés au cours de la photolyse en phase liquide, il semble logique qu'il puisse intervenir a fortiori en milieu solide et à basse température où les phénomènes de diffusion sont encore plus limités.

Malheureusement, les dérivés de ce type n'ont pu être isolés, mais on peut raisonnablement penser qu'ils constituent au moins une partie des produits solides de radiolyse dont l'existence a été démontrée par ailleurs (47).

On peut envisager ainsi des molécules de R.D.X. dont plusieurs des fonctions nitramines auraient subi une telle transformation. La décomposition de ces nitrites peut conduire à la formation du NO et du NO_2 nécessaires au post-effet.

Il est également probable que les spectres infra-rouge de ces nitrites dans la mesure où leur cycle n'est pas en particulier détruit, soient assez voisins de celui de l'hexogène.

Il a également été démontré antérieurement (31) que l'effet différé de l'irradiation de l'hexogène s'accompagnait de la formation d'un radical de type nitroxyde, dont on a pu attribuer l'origine à une réaction basée sur la décomposition d'un composé de type nitrite :

$$\diagdown\!\diagup N - O - NO \rightarrow \diagdown\!\diagup NO^{\bullet} + NO$$

En outre, à partir des observations de MAKSIMOV (47) sur la décomposition thermique de l'hexogène, on peut envisager raisonnablement du point de vue energétique, la formation d'intermédiaires de structure voisine de celle de cette nitramine. Il semble évident enfin que la stabilité thermique de tels composés soit nettement inférieure à celle de l'hexogène, en particulier la stabilité provenant de la résonance des groupement nitrés, disparait.

III.3.2 - Octogène

Nous avons déjà mentionné que la quantité de gaz obtenue demeurait stable après la fin de l'irradiation.

Néanmoins, si l'on se réfère à la composition du volume total de gaz recueilli après irradiation (cf. tableau II.11), on constate que les déficits des bilans

matières en carbone et hydrogène, par rapport à ceux établis à partir de l'azote et l'oxygène, peuvent s'exprimer par une formation de méthane; ces deux éléments étant pratiquement dans le rapport stoéchiométrique de ce composé. La quantité présumée correspondante est de l'ordre de 13 %, résultat en accord avec l'hypothèse de URIZAR (7). Cet auteur suppose que la quantité d'hydrogène analysée provient du méthane formé au cours de la radiolyse.

La présence de cet hydrocarbure pourrait rendre compte d'une contraction du cycle de l'octogène envisagée par SURYANARAYANA (12) pour expliquer l'existence du rapport $\frac{m}{e} = 222$ dans le spectre de masse (schéma, paragraphe III.3.1).

Naturellement, cette formation de méthane résulterait d'une cascade de réactions plus ou moins complexes, qui se produirait en cours de radiolyse. On pourrait envisager, par exemple, une réaction globale du type :

$$2\ (^{\bullet}CH_2 - \dot{N} - NO_2) \quad \rightsquigarrow \quad CH_4 + 2\ N_2O + CO_2$$

Remarquons que dans le schéma de SURYANARAYANA, une même molécule subissant une telle contraction de cycle, peut donner naissance à plusieurs fragments de ce type, ce qui permet d'envisager plus aisément l'éventualité d'une réaction plurimoléculaire à partir d'intermédiaires formés en faible quantité. En outre, au cours d'une telle réaction, on obtient,toutes proportions gardées, davantage de N_2O que l'on n'en observe dans le mélange final.

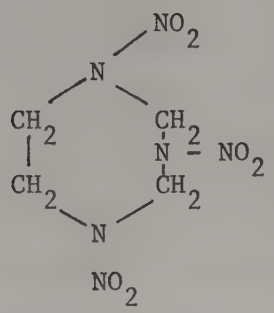
Toutefois, il est bien établi que N_2O évolue sous rayonnement, vers la formation d'azote moléculaire et d'oxygène naissant (48) conduisant à d'autres réactions secondaires.

$$(N_2O \quad \rightsquigarrow \quad (N_2O)^{*} \quad \rightarrow \quad N_2 + O^{\bullet}$$

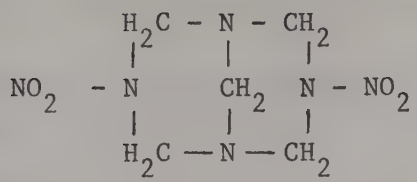
Dans cette optique, pour nous assurer de la validité de cette hypothèse, nous avons tenté d'analyser le méthane et l'hydrogène présents dans des échantillons d'octogène irradiés à 50 Mrads et ayant subi le traitement thermique à 180°C. Pour ce faire, nous avons eu recours à la chromatographie "gaz-solide" ainsi qu'à la spectrométrie de masse haute résolution. Dans l'un et l'autre cas, nous n'avons pu détecter ces composés qu'en des quantités très inférieures (un facteur 10 environ) à celles annoncées par URIZAR. Il faut noter cependant que cet auteur a effectué les analyses six mois après irradiation, ce qui pourrait expliquer la discordance des résultats.

.../...

Il nous semble plus raisonnable de supposer que la radiolyse de l'octogène conduit à des intermédiaires solides relativement stables, caractérisés par un rapport entre les nombres de chaînons contenant des groupements CH_2 et ceux contenant N_2O_2 supérieur à 1. De tels composés ont été mis en évidence dans les différentes étapes de la nitrolyse (49)(50) de l'hexaméthylène tétramine conduisant principalement à la formation de l'hexogène et de l'octogène. On peut citer par exemple l'homocyclonite



ainsi que la dinitro pentaméthylène tétramine.



Par ailleurs, remarquons l'importante proportion de protoxyde d'azote N_2O dans les gaz de radiolyse. Ce résultat est en accord avec celui enregistré par MAYCOCK (51). Nous supposons que ce corps est principalement issu d'une dégradation directe du cycle suivant le schéma :

En ce qui concerne le processus primaire, il est montré par R.P.E. (52) que la quantité de radicaux libres ($^{\cdot}NO_2$) est formée avec un rendement radiochimique du même ordre de grandeur que celui de l'hexogène. Cette constatation nous amène à penser que les processus primaires de décomposition radiolytique de l'octogène sont voisins de ceux établis pour l'hexogène.

.../...

Il faut également insister sur le fait que parrallèlement à l'absence d'effet différé, on n'a jamais pu mettre en évidence la formation d'un radical nitroxyde stable en phase polycristalline. Toutefois, ce radical a pu être détecté et identifié au cours de photolyse in situ sur des solutions d'octogène (41) et ce uniquement dans des conditions opératoires très strictes, étant donné la courte durée de vie de cette espèce (mesurée par R.P.E. à - 40°C).

III.4 - DISCUSSION

L'ensemble des résultats obtenus rend compte du comportement sous rayonnement de l'hexogène et de l'octogène. La différence fondamentale consiste en l'effet différé, observé après irradiation de l'hexogène, bien qu'il paraisse établi que les processus primaires de décomposition radiolytique de ces deux nitramines soient semblables et tendent vers la formation de NO_2 et NO. Cependant, le fait de ne pas observer une pareille réaction après irradiation de l'octogène, ne prouve pas de façon indiscutable son absence. On pourrait imaginer que les cinétiques intervenant au cours du post-effet, sont beaucoup plus rapides que dans le cas de l'hexogène. A l'appui de cette thèse, il faut rappeler que le nitroxyde correspondant à l'octogène, quoique très instable, a cependant été détecté.

Néanmoins, un argument contraire est constitué par le rapport des rendements radiochimiques de radiolyse aussitôt après la fin de l'irradiation ; celui-ci est pratiquement identique au rapport des enthalpies de formation des deux nitramines correspondantes :

$$\frac{G\ (-\ R.D.X.)}{G\ (-\ H.M.X.)} = \frac{3,2}{1,9} \simeq 1,65$$

$$\frac{\Delta H_o(R.D.X.)}{\Delta H_o(H.M.X.)} = \frac{21,5}{14} \simeq 1,6$$

Pour expliquer cette différence de comportement, nous avons supposé qu'au cours de la radiolyse de l'hexogène, un phénomène de chimisorption des oxydes supérieurs de l'azote sur cette nitramine pouvait se produire.

Cependant, un tel phénomène est à quelques exceptions près, exothermique alors qu'ici on observe, par calorimétrie, un phénomène de restitution d'énergie.

.../...

Le fait que la réaction différée, se produise également sur un monocristal d'hexogène irradié, conduit à supposer qu'au cours de la radiolyse, un phénomène de nucléation se produit in situ et que des éléments très réactifs, tels NO et NO_2 ainsi formés, piégés dans l'édifice cristallin entraîneraient sous l'effet de pression une contrainte du réseau primitif suffisante pour que l'attaque chimique puisse ultérieurement se développer.

Cette hypothèse est corroborée par les observations de FILHOL (53) effectuées sous microscope, sur des monocristaux d'hexogène irradiés.

En effet de telles observations ont montré que des bulles gazeuses apparaissent à la surface du cristal quelques instants après le début de l'irradiation et ceci quelle que soit la face du cristal étudié. La continuation de l'irradiation provoque ensuite la destruction de la surface et enfin du cristal complet.

Par ailleurs, la différence entre les deux systèmes cristallins peut expliquer la différence de comportement sous irradiation.

L'hexogène se présente sous une seule phase cristalline orthorombique. Au contraire,l'octogène possède quatre formes allotropes correspondant à différentes conformations moléculaires. Il est toutefois plus vraisemblable, étant donné la quantité nettement plus faible de gaz de radiolyse initiaux, qu'on ne puisse atteindre, dans le cas de l'octogène, les conditions de pression qui rendent possible du point de vue purement thermodynamique des réactions qui correspondent à un effet différé.

Remarquons également que le rapport des énergies restituées par unité de poids et de dose absorbée, est égal au rapport des rendements radiochimiques.

Hexogène : Energie maximale restituée 0,9 cal $g^{-1} Mrad^{-1}$

Octogène : Energie maximale restituée 0,3 cal $g^{-1} Mrad^{-1}$

--oOo--

CONCLUSION

La nature des matériaux étudiés et en particulier leur sensibilité thermique, nous a conduit à mettre au point un procédé de purification sous pression réduite voisin de la double sublimation, afin d'éliminer les vapeurs de solvant qui s'ajoutent aux gaz de radiolyse.

L'utilisation conjuguée de techniques analytiques telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, ainsi que la modification du système d'introduction des gaz dans le chromatographe permettent d'effectuer avec une bonne précision les mesures directes de pression, ainsi que l'analyse rapide des mélanges gazeux issus de la décomposition radiolytique des nitramines secondaires.

D'une manière générale, ce travail met en évidence le caractère radiorésistant de l'hexogène et de l'octogène. Cependant, il faut noter la persistance de la dégradation de l'hexogène au delà de l'irradiation. A cela, on peut ajouter que cette dégradation, observée dans le cas de l'hexogène, provient d'une réaction chimique entre cette nitramine, le bioxyde et le peroxyde d'azote, réaction observable pour des températures supérieures à + 7°C ± 1°C à la suite de nucléations possibles au sein de la matrice cristalline.

L'existence de cet effet différé, présente deux conséquences :

Sur le plan pratique, il modifie la notion de rendement radiochimique dans l'hexogène et diminue considérablement la radiorésistance réelle de ce composé. Ainsi pour toute application dans laquelle l'explosif doit être soumis à des rayonnements ionisants, le choix de l'octogène sera préférable.

Sur le plan fondamental, ce résultat pose la question des processus primaires de radiolyse dans ces nitramines. Il a toutefois été établi que la sensibilité au choc ainsi que les rendements radiochimiques de formation des radicaux libres (G_{NO_2}) à basse température (-196°C) étaient sensiblement les mêmes (52). On peut dès lors penser que les processus primaires sont identiques dans les deux cas et que l'effet secondaire observé après irradiation de l'hexogène est une conséquence de sa texture cristalline.

--oOo--

BIBLIOGRAPHIE

(1) - J. CHERVILLE - C. DARNEZ
Rapport CEA-DAM ZRC DR.530 - 67/04 - 1967

(2) - J. STALS
Trans. Faraday Soc. - 1971 - 67, p. 1768

(3) - J. CHERVILLE - B. LINARES - C. DARNEZ - E. LE BLEIS
4ème Congrès International de Radiobiologie - EVIAN 28.6 au 04.07.1970

(4) - E. PIANTANIDA - M. PIAZZI
Chem. Ind. - 1961 - 43, p. 1389

(5) - J. STALS
Trans. Faraday Soc. - 1971 - 67, p. 1739

(6) - B. SURYANARAYANA - J.R. AUTERA - R.J. GRAYBUSH
Molecular Crystals - 1967 - 2, p. 373

(7) - M.J. URIZAR - E.D. LOUGHRAN - L.C. SMITH
Explosivstoffe - 1962 - 3, 55

(8) - J.J. BATTEN
Aust. J. Chem. - 1971 - 24, 945

(9) - B. SURYANARAYANA - R.J. GRAYBUSH - J.R. AUTERA
Proceedings of the 1968 Army Science Conf. West Point - 1968 - V.2 p. 423

(10) - B. SURYANARAYANA - R.J. GRAUBUSH
Ind. Chim. Belge - 1967 - 32, p. 657

(11) - J. STALS
Aust. J. Chem. - 1969 - 22, p. 2515

(12) - B. SURYANARAYANA - R. AXENROD - G.W.A. MILNE
Org. Mass Spect. - 1970 - 3, 13

(13) - B. LINARES
Rapport CEA-DAM ZRC - DR.08 - 68/03 - 1968

(14) - B. LINARES - J.C. SARTHOU
Rapport CEA-DAM ZRC - DR.01 - 69/

(15) - N.W. HOLM - R.J. BERRY
Manuel on Radiation Dosimetry - Marcel DEKKER Ed. Ny 1970 - p. 313

(16) - International Commission on Radiation Ionics and Measurements
Rapport n° 14 - 1969

(17) - B. SURYANARAYANA - R.J. GRAYBUSH - J.R. AUTERA
Chem. and Ind. - 1967 - 12, p. 2177

(18) - K. BIEMANN
Mass Spectrometry - Mc Graw Hill Book Company LONDON - 1962

(19) - C. DARNEZ
Résultats non publiés

(20) - J.E. ATTRILL - C.M. BOYD - A.S. MEYER
Anal. Chem. - 1965 - 37, 1543

(21) - H.L. GOLTZ - J.B. MOFFAT
J. Chrom. Sci - 1970 - 8, 596

(22) - J.M. TROWELL
Anal. Chem. - 1965 - 37, 11

(23) - M. SCHUBERT - F. VOLK
Explosivstoffe - 1966 - 1, 267

(24) - J.R. LEIBRAND
J. Chrom. - 1967 - 10, p. 518

(25) - M. TRANCHANT - L. MARVILLET
Méthodes Physique d'Analyse - Janvier 1965 - p. 37

(26) - O.L. HOLLIS
Anal. Chem - 1966 - 38, 309

(27) - P.G. HOEL
Introduction to mathematicals statistics - John Wiley Ed. - 1966

(28) - B. LINARES - M. AUBERT
Rapport CEA-DAM ZRC - DO.15 - 70/04 - 1970

(29) - C. DARNEZ - J. PAVIOT - J. CHERVILLE
J. Chim. Phys. 1969 - 66, p. 2016

(30) - C. DARNEZ
Non publié

(31) - J. CHERVILLE
Rapport CEA - R.4146 - 1971

(32) - A. CHARLESBY
Atomic Radiation and Polymers - Vol. I Pergamon Press LTD - 1960, p. 20

(33) - H. DUFOUR - J.M. MAQUIN - J.C. SARTHOU
Rapport CEA-DAM - DO.25 - 72/02/1972

(34) - J. STALS
Trans. Faraday Soc. - 1971 - 67, p. 1749

(35) - Encyclopedia of Polymer Science and Technology
V.13 - p.800 - 1970

(36) - Encyclopedia of Polymer Science and Technology
V.10 - Interscience 1969 - p. 587

(37) - J. STALS
Trans. Faraday Soc. - 1971 - 67, p.1756

(38) - E. LINDHOLM - G. SHALSTRON
Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. - 1970 - 4, p. 465

(39) - V.H. DIBELER, J.A. WALKER, S.K. LISTON
J. of Research - A. Phys. and Chem. 1967 - V.71A N°5, p.371

(40) - P.W. ATKINS - M.C.R. SYMONS
The Structure of Inorganics Radicals - Ed. Elsevier - 1967, p. 108

(41) - C. DARNEZ - J. PAVIOT
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1972 - 4, 11

(42) - PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome X - Masson et Cie. 1956

(43) - URBANSKI
Chemistry and Technology of Explosives - Vol. 3 - Pergamon Press - 1964

(44) - M. REY-LAFFON - E. BONJOUR
A paraître

(45) - J. TRANCHANT
Manuel Pratique de Chromatographie en phase gazeuse - Masson et Cie - 1968

(46) - E. LE BLEIS
Résultats non publiés

(47) - J.J. MAKSIMOV
Khim. Tek. - 1967 - 53, 73

(48) - R.B. CANDALL - A.W. LOCKE - G.C. STREET - G.R.A. JONHSON - G. SCHOLES
The Chemistry of Ionisation and Excitation - Taylor F. Ltd - LONDON 1967

(49) - A.H. VROM - C.A. WINKLER
Can. J. Research - 1950 - 28.B, p. 701

(50) - K. SINGH
J. Sci. Ind. Research (India) - 1956 - A.15, p. 450

(51) - J.N. MAYCOK - P.A. VERNEKER V.R. - W. LOCHTE
Phys. Stat. Sol. 1969 - 35, p. 848

(52) - J. CHERVILLE - B. LINARES - S. POULARD - C. DARNEZ
3ème Symposium sur les problèmes chimiques liés à la stabilité des explosifs - YSTAD - 28 au 30.05.1973

(53) - A. FILHOL
Thèse Docteur Ingénieur - BORDEAUX 1971

--oOo--

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université de Bordeaux I